Kinetische Untersuchungen von Elektronenübertragungsreaktionen zwischen aromatischen und chinoiden Systemen in einer Strömungsapparatur mit hochempfindlicher optischer Detektion

vorgelegt

von

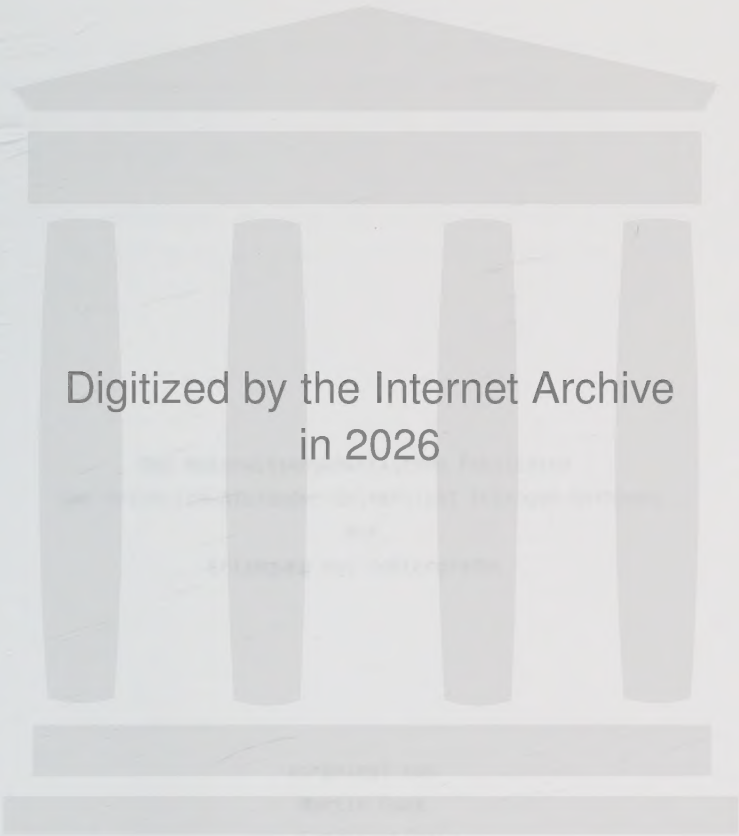
Martin Goez

aus

Frankfurt/Main

Diss
Erlangen

1986 № 284



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538126_0012

KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN VON ELEKTRONENÜBERTRAGUNGSREAKTIONEN ZWISCHEN AROMATISCHEN UND CHINOIDEN SYSTEMEN IN EINER STRÖMUNGSAPPARATUR MIT HOCHEMPFINDLICHER OPTISCHER DETEKTION

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Martin Goez
aus Frankfurt/Main

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 4. 7. 1986

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. K. Brodersen
Erstberichterstatter: Prof. Dr. W. Jaenicke
Zweitberichterstatter: Priv. Doz. Dr. U. Nickel

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1983 bis April 1986 am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg bei Herrn Professor Dr. W. Jaenicke und Priv. Doz. Dr. U. Nickel angefertigt.

Ihnen möchte ich an dieser Stelle für das interessante Thema und die freundliche Betreuung, die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen, sowie ihr Verständnis für meine durch ein nebenbei absolviertes Musikstudium oft angespannte zeitliche Situation herzlich danken.

Des weiteren bedanke ich mich sehr bei meinen Kollegen H. Gareis und R. Klose für ihr Interesse, zahlreiche fruchtbare Diskussionen und die gute Zusammenarbeit.

Inhalt

I.	Einleitung und Problemstellung	1
II.	Experimentelle Methodik	6
II. 1.	Strömungsapparatur	6
II. 2.	Vormischapparatur	6
II. 3.	Detektionssystem	8
II. 3. 1.	Grundlagen	8
II. 3. 2.	Aufbau	11
II. 3. 3.	Verbesserung des Signal/Rauschverhältnisses der Detektoren	13
II. 3. 4.	Meßvorgang	17
II. 3. 5.	Leistung	19
II. 4.	Auswertungsverfahren	20
III.	Untersuchung des gekreuzten Redoxsystems aus N,N,N',N'-tetramethyl-para-phenylendiamin und N,N-dimethyl-para-phenylendiamin	23
III. 1.	Charakterisierung der auftretenden Verbindungen	23
III. 1. 1.	Spezies, die durch Elektronenübertragungen entstehen	23
III. 1. 2.	Spezies, die durch Protonenübertragungen entstehen	24

III. 1. 3. Spezies, die durch Reaktion mit dem Lösungsmittel entstehen 28

III. 1. 4. Gezielte Erzeugung der oxidierten Verbindungen in der Strömungsapparatur 30

III. 1. 5. Potential/pH - Diagramme 32

III. 2. **Elektronenübertragungsreaktionen in den nicht gekreuzten Teilsystemen** 34

III. 3. **Elektronenübertragungsreaktionen im gekreuzten Redoxsystem** 37

III. 3. 1. Mögliche Reaktionen und ihre Thermodynamik 37

III. 3. 2. Kinetik von Elektronenübertragungsreaktionen zwischen Spezies, die sich um eine Oxidationsstufe unterscheiden 42

III. 3. 3. Kinetik von Elektronenübertragungsreaktionen zwischen Spezies, die sich um zwei Oxidationsstufen unterscheiden 50

III. 3. 3. 1. Reaktion zwischen T_{TM}^{2+} und R_{DM} 50

III. 3. 3. 2. Reaktion zwischen T_{DM}^{+} und R_{TM} 64

IV. **Untersuchung des gekreuzten Redoxsystems aus N,N-diethyl-para-aminophenol und Hydrochinon** 72

IV. 1. Auftretende Verbindungen 72

IV. 2. Potential/pH - Diagramme 73

IV. 3. Symproportionierungsreaktionen in den Teilsystemen 73

IV. 4. Thermodynamik der möglichen Elektronenübertragungsreaktionen im gekreuzten Redoxsystem 77

IV. 5. Kinetische Untersuchungen der Elektronenübertragung zwischen N,N-diethyl-chinonmonoimin und Hydrochinon 81

V. Diskussion 89

V. 1. Die Theorie der Elektronenübertragungsreaktionen nach R. A. Marcus 89

V. 2. Anwendung der Theorie auf Elektronenübertragungsreaktionen zwischen Para-phenylendiaminderivaten 95

V. 3. Ein- und Zweielektronenschritte in Elektronenübertragungsreaktionen von Para-phenylendiaminderivaten und analogen Verbindungen 100

VI. Experimenteller Anhang 102

VI. 1. Strömungsapparatur 102

VI. 2. Vormischapparatur 104

VI. 3. Detektionssystem 112

VI. 4. Auswertungsverfahren 124

VI. 5. Substanzen 128

VI. 6. UV/VIS - Spektren 131

VII. Zusammenfassung 132

VIII. Literaturverzeichnis 136

I. Einleitung und Problemstellung

Elektronenübertragungen sind die einfachsten chemischen Reaktionen, da in ihnen σ-Bindungen weder geknüpft noch gebrochen werden. Wegen dieses Modellcharakters sind ihre Untersuchungen von großem theoretischen und experimentellen Interesse. Es ist bereits gelungen, diese Reaktionen durch Theorien /1,2/ zu beschreiben, die insbesondere Beziehungen zwischen ihrer Thermodynamik und Kinetik aufstellen und deren Voraussagen mit dem Experiment gut übereinstimmen. Wegen ihrer Anschaulichkeit eignet sich die Theorie von R. A. Marcus /1/ besonders gut zur Beschreibung homogener Elektronenübertragungsreaktionen.

Eine klassische, bereits seit über hundert Jahren /3/ bekannte organische Redoxreaktion ist der Übergang eines aromatischen Systems in ein chinoides über die Zwischenstufe eines Radikalions. Typische Substrate sind mit Amino- oder Hydroxygruppen para-disubstituierte Aromaten, nämlich

- Para-phenylendiamine R_2N-aryl-NR_2
- Para-aminophenole R_2N-aryl-OH
- Hydrochinone HO-aryl-OH

(R = H, Alkyl u. a.)

Auf Grund ihrer leichten Oxidierbarkeit finden diese Substanzen in der Technik mannigfaltige Verwendung. So dienen sie zum Beispiel als Antioxidantien und Vulkanisationsbeschleuniger /4/. Vor allem aber sind sie wichtige Entwicklersubstanzen im photographischen Prozeß /5/.

Das Redoxsystem Chinon/Hydrochinon findet sich aber auch in der Natur häufig, so etwa in der mitochondrialen Atmungskette (Ubichinon) oder der Photosynthese (Plastochinone) /6/.

Es ist mithin nicht verwunderlich, daß diese Substanzklassen sehr gründlich untersucht wurden, sowohl in Hinblick auf ihre zweistufige

Oxidation /7-14/ von der reduzierten Form R über die semioxidierte Verbindung S zur total oxidierten Spezies T,

$$R \underset{}{\overset{e^-}{\rightleftharpoons}} S \overset{e^-}{\rightleftharpoons} T \qquad (1)$$

die miteinander in einem Symproportionierungsgleichgewicht /15-19/ stehen,

$$R + T \rightleftharpoons 2\,S \qquad (2)$$

als auch was die Folgereaktionen ihrer Oxidationsprodukte /20-28/ betrifft.

Wesentlich kompliziertere Redoxsysteme erhält man, wenn man zuläßt, daß reduzierte und oxidierte Formen nicht von derselben Stammverbindung abgeleitet sein müssen /29,30/. Hier kann man grundsätzlich erwarten, daß alle Spezies, deren Oxidationsstufen sich unterscheiden, miteinander reagieren. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, daß bei einer Reaktion der total oxidierten Form der einen Verbindung mit der reduzierten Form der anderen zwei Elektronen gleichzeitig (innerhalb des Lösungsmittelkäfigs) übertragen werden,

$$T_1 + R_2 \overset{2\,e^-}{\rightleftharpoons} R_1 + T_2 \qquad (3)$$

oder nacheinander in zwei getrennten Einelektronenschritten:

$$T_1 + R_2 \overset{e^-}{\rightleftharpoons} S_1 + S_2 \overset{e^-}{\rightleftharpoons} R_1 + T_2 \qquad (4)$$

In einer Arbeit /30/ wurde behauptet, daß eine Zweielektronenübertragung nach Formel (3) bei der Reaktion von N,N-diethyl-chinonmonoimin (total oxidierte Form des N,N-diethyl-para-aminophenols) mit Hydrochinon bei pH-Werten $\lesssim 7$ vorläge, wogegen bei höheren pH-Werten getrennte Einelektronenschritte gemäß (4) aufträten. Die Reaktion von N,N-diethyl-chinondiimin (Oxidationsprodukt des N,N-diethyl-paraphenylendiamins) mit N,N-diethyl-para-aminophenol verliefe dagegen in jedem pH-Bereich zweistufig nach Mechanismus (4). Zur Begründung wurden die Potential/pH-

Diagramme dieser Systeme diskutiert.

Ein grundlegender Wechsel des Reaktionsmechanismus bei einer pH-Veränderung, die ja letzlich nur über bestehende Protonierungsgleichgewichte die Konzentrationen tatsächlich reagierender Spezies beeinflußt, erscheint verwunderlich. Außerdem ist die Untersuchung /30/, die den Anstoß zur vorliegenden Arbeit gab, in zwei wichtigen Punkten unvollständig:

a) Alle Umsetzungen wurden ausschließlich bei einem der Stöchiometrie entsprechenden Verhältnis von $T_1 : R_2 = 1 : 1$ durchgeführt. In keinem Fall wurde ein Überschuß einer Komponente über die andere verwendet, obwohl sich bei der Vielfalt möglicher Reaktionen in einem so komplexen System dadurch wichtige Aufschlüsse hätten erhalten lassen.

b) Es wurde ein stark simplifiziertes Reaktionsschema zugrundegelegt, das lediglich die Symproportionierungen beider Komponenten nach Gleichung (2) und die gekreuzte Symproportionierung (3) beziehungsweise (4) berücksichtigt. Andere Reaktionen, die auf die experimentell beobachtbare Kinetik einen wesentlichen Einfluß haben können, wurden vernachlässigt.

Eine weitergehende Untersuchung zum Themenkreis solcher komplexer Redoxsysteme schien also angebracht.

Als günstigste experimentelle Technik bot sich eine Strömungsmethode mit abgestoppter Strömung und optischer Detektion an. Eine geeignete Apparatur /31/, in der darüber hinaus die - präparativ mit Ausnahme der Chinone schlecht zugänglichen - total oxidierten Formen der untersuchten Verbindungen durch Voroxidation problemlos erzeugt werden konnten, war vorhanden.

Konstruktionsbedingt war eine Konzentrationsvariation mit dieser Strömungsapparatur im vorliegenden Fall nicht ohne Aufwand durchzuführen. Für jede Konzentration eines Reaktionspartners mußte vielmehr eine

eigene Stammlösung angesetzt werden. Im Fall flüchtiger Komponenten, wie den als Oxidationsmittel eingesetzten Halogenen, bedingten gängige volumetrische Techniken dabei verhältnismäßig große Fehler, so daß hier Abhilfe nötig war.

Die Zeitskala für ein Strömungsexperiment ist durch die Totzeit der Apparatur, die die Lösung benötigt, um den Weg von der Mischkammer zur Meßzelle zurückzulegen, begrenzt. Reaktionen, die typisch in fünf bis zehn Millisekunden abgeschlossen sind, können nicht mehr verfolgt werden.

Da in den meisten Fällen die protonierten Formen der Para-phenylendiamine und Aminophenole unreaktiv sind, beziehungsweise ihre Reaktionsgeschwindigkeiten wesentlich kleiner sind als die der unprotonierten Spezies, bietet sich zur Verlangsamung eine pH-Erniedrigung an. Dieser Weg wurde in der Vergangenheit im Arbeitskreis ausschließlich eingeschlagen. Er bedeutet natürlich eine starke Einschränkung der Variationsmöglichkeiten. Nachteilig ist insbesondere, daß manche Reaktionen (beispielsweise die Symproportionierung der Para-aminophenole) unterhalb eines gewissen pH-Wertes infolge ungünstiger Gleichgewichtslage praktisch nicht mehr stattfinden.

Nachdem homogene Elektronenübertragungsreaktionen notwendigerweise mindestens bimolekulare Vorgänge sind, ist es möglich, sie durch Konzentrationserniedrigung zu verlangsamen. Allerdings erfordert dies eine empfindlichere Detektionstechnik. Die Methode ist frei von den oben geschilderten Nachteilen und ist darüber hinaus natürlich auch praktikabel, falls nur unprotonierbare Spezies miteinander reagieren. Diese Vielseitigkeit läßt ihre Anwendung erstrebenswert erscheinen.

Als Ziele der vorliegenden Arbeit ergaben sich also:

1) Bau eines Vormischers zur Strömungsapparatur, der eine bequeme und genaue Konzentrationsvariation einer Komponente gestattet und insbesondere für aggressive und flüchtige Substanzen (Halogenlösungen) geeignet ist.

2) Aufbau eines extrem empfindlichen Detektionssystems für UV/VIS-Spektralphotometrie zur Verfolgung geringer Extinktionsänderungen, das dadurch auch die Untersuchung sehr schneller Elektronenübertragungsreaktionen mit einer Strömungsapparatur möglich macht.

3) Vollständige Untersuchung eines gekreuzten Redoxsystemes hinsichtlich der Mechanismen und kinetischen Konstanten der einzelnen Elektronenübertragungsreaktionen. Hierzu wurde das System aus N,N-dimethyl-para-phenylendiamin und N,N,N',N'-tetramethyl-paraphenylendiamin gewählt, da die Reaktionen in den beiden Systemen, die jeweils nur von einer der Stammsubstanzen abgeleitet sind, bereits gut bekannt sind /15,31,32/.

4) Untersuchung des Systemes N,N-diethyl-para-aminophenol/Hydrochinon unter Berücksichtigung aller möglichen Redoxreaktionen. Die postulierte /30/ Zweielektronenübertragung nach Gleichung (4) sollte verifiziert oder widerlegt werden.

5) Diskussion der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten und des Auftretens von Ein- beziehungsweise Zweielektronenschritten unter Anwendung der Theorie der Elektronenübertragungsreaktionen von R. A. Marcus /1/.

II. Experimentelle Methodik

II. 1. Strömungsapparatur

Alle Reaktionen wurden in einer nach Plänen von U. Nickel in der Institutswerkstatt gebauten Strömungsapparatur /31/ mit elektrohydraulischem Antrieb untersucht. Ihre Konstruktion ermöglicht die Vermischung von bis zu sechs verschiedenen Lösungen. Durch zwei hintereinander angeordnete Umwegleitungen und die Möglichkeit eines Zwischenhubes lassen sich instabile Reaktionspartner direkt in der Apparatur erzeugen. Ein schematisches Diagramm mit einer genaueren Beschreibung findet sich im experimentellen Anhang.

Die Totzeit dieser Strömungsapparatur ist von der Anzahl der verwendeten Spritzen sowie der Motordrehzahl abhängig und wurde mit Hilfe einer Reaktion mit bekannter Geschwindigkeitskonstante ermittelt. Je nach den Bedingungen liegt sie zwischen drei und zehn Millisekunden.

II. 2. Vormischapparatur

Um eine Konzentrationsvariation einer Reaktionskomponente einfach durchführen zu können, wurde zu der Strömungsapparatur ein spezieller Vormischer entworfen. Er erlaubt es, zwei Lösungen in sechzehn verschiedenen Verhältnissen zu mischen.

Es handelt sich hierbei um eine Spritzenapparatur, die ausschließlich aus V4A-Stahl, Teflon und Glas aufgebaut ist und deshalb problemlos für chemisch aggressive Substanzen verwendet werden kann. Ihr Antrieb geschieht auf pneumatischem Wege.

Da in der Apparatur kein Gasraum über der Flüssigkeit vorhanden ist, können auch bei Lösungen mit flüchtigen Bestandteilen (Brom) keine

Verdampfungsverluste auftreten.

Einzelheiten zur Konstruktion des Vormischers können dem experimentellen Anhang entnommen werden. Hier soll nur die Wirkungsweise prinzipiell erläutert werden.

Die Apparatur besteht aus einer Mischkammer und acht Zylindern, von denen je zwei gleiche Durchmesser haben und zusammengehörig sind. Der eine dieser beiden wird stets mit Lösung A (zum Beispiel zu verdünnende Stammlösung) aus dem Vorratskolben gefüllt, der andere mit Lösung B (zum Beispiel reines Lösungsmittel). Die Verbindungen zwischen Vorratskolben, Zylindern und Mischkammer werden durch Teflonhähne hergestellt, die folgende drei Einstellungen ermöglichen:

1) Beide Zylinder sind mit den jeweiligen Vorratskolben verbunden. Diese Stellung dient ausschließlich zum Füllen der Apparatur (Ansaugen).

2) Der Zylinder, der die Lösung A enthält, ist mit der Mischkammer verbunden, der andere mit seinem zugehörigen Vorratskolben.

3) Umkehrung von 2): Nur B gelangt in die Mischkammer, A wird in den Vorratskolben zurückgedrückt.

Beim Mischen muß für jedes Spritzenpaar eine der beiden Einstellungen 2) oder 3) gewählt werden. Es ist dabei also immer aus jeder Gruppe genau eine der beiden Spritzen mit der Mischkammer verbunden.

Die Volumina der vier Zylinderpaare verhalten sich wie 1:2:4:8. Folglich werden insgesamt stets 15 Teile Lösung vermischt. Die relativen Anteile von A und B sind dabei aber durch entsprechende Einstellung der vier Teflonhähne zu verändern.

Da ein echter Binärcode vorliegt, gibt es 16 verschiedene Einstellungsmöglichkeiten. Bezieht man auf eine der beiden Lösungen (zum Beispiel A), so ist unschwer einzusehen, daß alle Bruchteile der Ausgangskonzentrationen an A von 0/15, 1/15 ... bis 14/15 und 15/15 erreichbar

sind, das heißt, es ist auch möglich, reines B oder unverdünnte Lösung A der Apparatur zu entnehmen.

Achtet man darauf, daß in den Stellungen 2) und 3) der Teflonhähne niemals angesaugt wird und stellt man nach dem Mischungsvorgang wieder die Stellung 1) ein (in der der Mixer nicht mit den Zylindern verbunden ist), so ist eine Kontamination der Lösungen untereinander absolut ausgeschlossen.

Ein der Mischkammer nachgeschalteter Dreiwegehahn ermöglicht, den Vormischer mit der Strömungsapparatur schnell zu verbinden und davon zu trennen. Das ist aus dem eben besprochenen Grund nötig, wenn (wie bei der Aufnahme der Hellinie) deren entsprechende Vorratsspritze nicht mit der Meßkammer verbunden ist, sondern ihr Inhalt zurückgeschoben wird.

Wegen der unvermeidlichen Bohrtoleranzen mußte die Apparatur geeicht werden. Dies geschah UV-spektroskopisch an einem Spektralphotometer Uvikon 810 der Firma Kontron mit Hilfe einer Metallsalzlösung.

Damit wurde auch die Reproduzierbarkeit der eingestellten Verdünnungswerte überprüft. Die Abweichungen lagen innerhalb der vom Hersteller für das Spektralphotometer angegeben Toleranzen.

II. 3. Detektionssystem

II. 3. 1. Grundlagen

Konstruktionsbedingt kann eine chemische Umsetzung in einer Strömungsapparatur erst eine kurze Zeit (Totzeit) nach der Mischung der Reaktanden und damit dem Reaktionsbeginn verfolgt werden. Sehr schnell verlaufende Reaktionen sind in dieser Zeit schon fast beendet und entziehen sich so der Beobachtung.

Bei bi- oder höhermolekularen Vorgängen kann durch Erniedrigung der Reaktandenkonzentrationen c die Reaktionsgeschwindigkeit gesenkt werden. Daraus resultieren nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz niedrigere Lichtabsorptionen E

$$E = \varepsilon c d \qquad (5)$$

mit dem Extinktionskoeffizienten ε und der Schichtdicke d.

Die Extinktionskoeffizienten sind durch die untersuchten Systeme festgelegt. Totzeit und Schichtdicke werden von der Apparatur bestimmt, die minimal meßbare Absorption durch die Empfindlichkeit des Detektionssystems. Betrachtet man letztere als gegeben, verbleiben Totzeit und Schichtdicke als Freiheitsgrade.

Prinzipiell läge der Gedanke natürlich nahe, durch geeignete konstruktive Maßnahmen die Totzeit der Strömungsapparatur zu verkleinern /33/. Eine schnellere Mischung läßt sich aber nur durch die Verwendung kleinerer Volumina erreichen, wobei notgedrungen die Schichtdicke entsprechend abnimmt. Umgekehrt ist es aus hydrodynamischen Gründen genauso sinnlos, den Strömungskanal zu einer Meßzelle großer Schichtdicke zu erweitern, da über die verlangsamte Flüssigkeitsgeschwindigkeit die Totzeit steigt.

Erhöhung der Schichtdicke durch eine Beobachtung in Strömungsrichtung ist dagegen möglich und wurde - bei Anwendung der "continuous-flow"-Methode - erfolgreich praktiziert /34/. Da hier aber das Integral der Absorption über eine bestimmte Zeitdauer gemessen wird, muß das Geschwindigkeitsgesetz zur Auswertung bekannt sein. Für die Untersuchung komplexer Systeme wie im vorliegenden Fall erscheint das Verfahren wenig aussichtsreich.

Durch Mehrfachreflexionen kann die effektiv wirksame Schichtdicke ebenfalls vergrößert werden /35/. Dieser sehr interessante Weg zur Steigerung der Empfindlichkeit wurde jedoch nicht eingeschlagen, da zu erwarten ist, daß hierbei mechanische Dejustierungen äußerst kritische

Auswirkungen auf die Meßgenauigkeit haben. Die hohen Druckstöße in der Strömungsapparatur im Augenblick des Abstoppens /36/ würden deshalb große Probleme aufwerfen.

Aus diesen Betrachtungen geht hervor, daß der erfolgversprechendste Lösungsansatz zur Erweiterung des meßbaren Geschwindigkeitsbereiches im vorliegenden Fall eine Steigerung der Empfindlichkeit des Detektionssystems ist.

Eine bimolekulare Reaktion mit einer Geschwindigkeitskonstante im Bereich von 10^9 l mol^{-1} s^{-1}, deren Halbwertszeit 10 Millisekunden nicht unterschreiten soll, muß mit Ausgangskonzentrationen der Reaktanden in der Größenordnung von 10^{-7} mol/l durchgeführt werden. Mit der Schichtdicke der Apparatur von ungefähr 0,4 cm und Extinktionskoeffizienten $\varepsilon \sim 10^7$ cm^2 mol^{-1}, wie sie für die untersuchten Substanzen typisch sind, errechnet sich eine Maximalextinktion $E_{max} \sim 4 \cdot 10^{-4}$.

Das Detektionssystem muß also in der Lage sein, eine derart kleine Absorptionsänderung in eine volle kinetische Kurve umzusetzen.

Grundsätzlich ist die erreichbare Empfindlichkeit davon abhängig, in welchem Maße Schwankungserscheinungen und Rauschvorgänge in den Hintergrund gedrängt werden können. Zwei Komponenten haben hier den größten Einfluß:

- die Lichtquelle
- die Detektoren

Die bisher bei uns praktizierte Methode verwendete einen einzigen Photomultiplier als Meßwertaufnehmer. Vor der eigentlichen Messung mußten Dunkelsignal des Detektors und Transmission der Leerlösung (Hellsignal) ermittelt werden. Schwankungen und Drift der Lichtquelle hatten begreiflicherweise einen außerordentlich großen Einfluß auf das Meßergebnis.

In kommerziell erhältlichen Spektralphotometern werden diese Störfak-

toren üblicherweise durch Zerhackerverfahren eliminiert. Periodisch wiederholt werden in einer Zeit, die sehr kurz gegenüber der Meßdauer ist, nacheinander Dunkelsignal, Hellsignal und Meßsignal mit demselben Detektor gemessen. Die Extinktion wird für jede Periode durch analoge oder digitale Rechentechnik ermittelt. Besonderer Vorteil ist, daß auch ein vom Detektor herrührender Gang kompensiert wird.

Diese Methode kann jedoch im vorliegenden Fall schlecht angewendet werden, da bei schnellen Messungen extrem hohe Hackfrequenzen nötig wären. Statt dessen wurde der Weg gewählt, mit einem zweiten Detektor die Intensität des eingestrahlten Lichtes kontinuierlich zu verfolgen. Mit Hilfe dieser zusätzlichen Information können ebenfalls praktisch alle von der Lichtquelle herrührenden störenden Einflüsse beseitigt werden.

Die Kennlinien zweier Detektoren sind nie vollkommen identisch. Durch einfache Abgleichvorgänge können sie aber einander sehr gut angepaßt werden. Als Fehlerquelle verbleibt dann nur noch ihr relativ geringer unterschiedlicher Gang. Bei den kurzen Meßzeiten fällt dieser jedoch nicht ins Gewicht, so daß in diesem Fall die skizzierte, im nächsten Abschnitt näher beschriebene Methode dem Zerhackerverfahren überlegen ist.

Unbeeinflußt von dieser Problemlösung bleibt das Rauschen der Detektoren, der zweite die Empfindlichkeit begrenzende Faktor. In nachfolgenden Kapiteln wird erläutert werden, wie hier durch besondere konstruktive Auslegung, elektronische Filterung und Signalmittelwertbildung Verbesserung geschaffen wurde.

II. 3. 2. Aufbau

Ein Blockschaltbild des Detektionssystemes ist in der Abbildung 1 auf der nächsten Seite wiedergegeben und soll hier nur kurz erläutert werden. Eine genaue Beschreibung der einzelnen Komponenten befindet sich

im experimentellen Anhang.

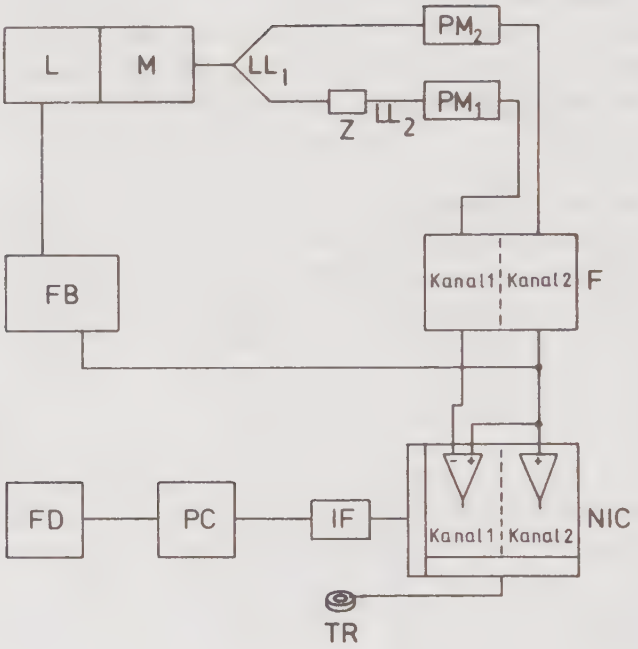


Abb. 1: Blockschaltbild des Detektionssystems
Die Abkürzungen bedeuten:
L Lichtquelle, M Monochromator, LL_1 zweiarmiger Lichtleiter, LL_2 einfacher Lichtleiter, Z Meßzelle, PM_1 Meßphotomultiplier, PM_2 Referenzphotomultiplier, F analoges Filter, FB Rückkopplungsschaltung zur Lampenstabilisierung, NIC Nicolet-Speicheroszilloskop, TR Piezotrigger, IF Schnittstelle, PC Tischrechner, FD Floppy Disk.

Das monochrome Licht wird durch einen Lichtleiter in zwei identische Strahlen geteilt. Ein Teil (Referenzzweig) wird an der Meßzelle vorbeigeführt und in einem Photomultiplier, Verstärker und Filter in ein

elektrisches Signal umgewandelt, welches mit dem Oszilloskop gemessen wird.

Zusätzlich kann es dazu benutzt werden, um über eine Rückkopplung die Lampe zu stabilisieren. Dies wäre von der prinzipiellen Wirkungsweise des Detektionssystems her zwar nicht erforderlich, wurde aber durchgeführt, um eventuelle Übersteuerungen elektronischer Komponenten durch zu große Intensitätsschwankungen zu vermeiden.

Der andere Strahl (Meßzweig) passiert die Zelle und wird anschließend in identischer Art und Weise wie der erste in eine Spannung umgeformt. Die Differenz beider Signale wird in dem zweiten Kanal des Oszilloskops mit einem empfindlicheren Meßbereich verfolgt.

Vermittels einer selbstgebauten Schnittstelle ist es möglich, alle Daten an einen Tischrechner zu übergeben, dort auszuwerten und auf Magnetplatte zu speichern. Ein entsprechendes Programm ermöglicht eine sehr schnelle Signalmittelwertbildung.

II. 3. 3. Verbesserung des Signal/Rauschverhältnisses der Detektoren

Durch die gleichzeitige Verfolgung der Hellinie während einer Messung ist sichergestellt, daß von der Lampe herrührende Schwankungen kompensiert werden. Hauptsächlich wird das Signal/Rauschverhältnis dann durch die Detektoren bestimmt.

Maßnahmen zur Verringerung des Rauschens setzen am wirksamsten an dessen Quelle an. Es werden aus diesem Grund im folgenden zuerst die Rauscheigenschaften von Photomultipliern - auf Grund des zu überstreichenden Wellenlängenbereiches kamen andere Arten von Detektoren nicht in Betracht - diskutiert und Abhilfemöglichkeiten aufgezeigt.

Weitere wirksame Signalverbesserung läßt sich durch elektronische Filterung und Signalmittelwertbildung erreichen. Die im konkreten Fall

ergriffenen Schritte werden deshalb anschließend kurz erläutert.

In Photomultipliern lassen sich prinzipiell drei Ursachen für Rauschen angeben:

- Schwankungen der Hochspannung
- Thermisches Dunkelrauschen
- Schottky-Rauschen

Photomultiplier reagieren außerordentlich empfindlich auf eine Variation der Spannung zwischen den Dynoden. Für die Abhängigkeit der Verstärkung G von der Interdynodenspannung V gilt typischerweise /37/ eine Beziehung der Form

$$G = a\, V^{mn} \qquad (6)$$

wobei n die Anzahl der beschleunigenden Dynoden ist und a sowie m Konstanten ($m \lesssim 1$).

Eine geringere Anzahl von Dynoden ist also zur Minimierung der Einflüsse des Hochspannungsschwankens erstrebenswert. Verbunden damit ist natürlich ein Verlust an Empfindlichkeit. Bei der Diskussion des Schottky-Rauschens wird sich aber zeigen, daß dieser Effekt sogar erwünscht ist.

Weiterhin folgt aus (6), daß man beide Photomultiplier außerdem unbedingt mit der gleichen Dynodenzahl betreiben und an dieselbe Hochspannungsversorgung anschließen sollte. Durch eventuelle Spannungsschwankungen hervorgerufene Effekte heben sich dann in erster Näherung durch die Differenzbildung auf.

Das Dunkelrauschen wird durch die thermische Emission der Photokatode hervorgerufen und kann durch Kühlung verringert werden /38/. Es zeigt sich jedoch, daß sein Einfluß nur bei extrem niedrigen Lichtintensitäten ins Gewicht fällt und daher im vorliegenden Fall vernachlässigbar ist.

Das Schottky-Rauschen resultiert aus der statistischen Natur der Primär-

und Sekundäremissionen. Es ist für den größten Teil des Gesamtrauschens verantwortlich. Im Fall üblicher (nicht zu niedriger) Lichtintensitäten gilt für das Signal/Rauschverhältnis S / N näherungsweise folgende Formel /39/:

$$S / N = a \sqrt{i_C} \qquad (7)$$

mit einer Konstanten a und dem Photokatodenstrom i_C.

Anzustreben ist also ein möglichst großer Strom in der Photokatode, was gleichbedeutend ist mit der Forderung nach hohen Lichtintensitäten. Da normale Photomultiplier hierfür viel zu empfindlich sind, muß zur Herabsetzung ihrer Gesamtverstärkung die Dynodenzahl verringert werden, was als positiven Effekt noch störende Einflüsse der Hochspannungsversorgung minimiert.

Das gesamte optische System muß also auf größtmöglichen Lichtdurchsatz angelegt werden. Im vorliegenden Fall gelang es, im gesamten Wellenlängenbereich mit einer einzigen Beschleunigungsdynode auszukommen.

Es ist unbedingt sicherzustellen, daß bei hohen Lichtintensitäten keine Nebeneffekte wie zum Beispiel Nichtlinearität der Detektoren auftreten, die Meßergebnisse verfälschen können. Durch entsprechende Maßnahmen konnte das aber sicher vermieden werden.

Eine weitere Verringerung des Rauschens ließ sich durch elektronische Filterung des Signales erreichen. Auf Grund der späteren Digitalisierung und damit Abtastung war eine Herabsetzung seiner Bandbreite ohnehin erforderlich /40/.

Um Informationsveränderungen zu vermeiden, wurde das in analoger Schaltungstechnik aufgebaute Filter umschaltbar gemacht. Seine Grenzfrequenzen stehen mit den Abtastfrequenzen des Meßwertaufnehmers in einer festen Beziehung. Wählt man zu der gewünschten Abtastrate des digitalen Speicheroszilloskops die entsprechend bezeichnete Filtereinstellung, ist eine Verfälschung der Kurvenform ausgeschlossen.

Die Wahl eines Filters 6. Ordnung bewirkt einen genügend steilen Verlauf des Frequenzganges im Sperrbereich. Wie im experimentellen Anhang näher erläutert, wurde die Entscheidung für ein Filter mit Bessel-Koeffizienten getroffen, da bei einem solchen frequenzproportionale Phasenverschiebung und unkritisches Verhalten bei sprunghaften Eingangsspannungsänderungen gewährleistet sind.

Um das Signal/Rauschverhältnis noch weiter zu verbessern, bot sich an, eine Signalmittelwertbildung durchzuführen. Bekanntlich erhöht sich ja S/N mit der Wurzel aus der Zahl der Messungen.

Wichtig hierbei ist es, daß alle aufgenommenen Kurven möglichst wenig auf der Zeitachse gegeneinander verschoben sind, da sonst zusätzliche Ungenauigkeiten und nichtlineare Effekte auftreten können, die den Erfolg der Maßnahme verringern. Dieser Grund ließ die früher bei uns verwendete Triggerung des Meßwertaufnehmers mittels eines Mikroschalters als ungenügend erscheinen, da die Reproduzierbarkeit viel zu schlecht war.

Als Lösung wurde die Verwendung eines piezoelektrischen Kristalles gewählt, der auf geeignete Art und Weise mit dem Anschlag der Strömungsapparatur verbunden wurde. Im Augenblick des Abstoppens entsteht ein Spannungssprung von typisch 1 Volt, der direkt den Triggerverstärker des Oszilloskops ansteuern kann. Eine Fehltriggerung durch Erschütterungen der Apparatur, etwa durch Schalten der pneumatischen Ventile, ist dagegen ausgeschlossen.

Die Reproduzierbarkeit des Triggerimpulses wurde mit Hilfe einer bekannten, schnellen Reaktion und der direkten Beobachtung des Triggersignals untersucht. Die Wiederholgenauigkeit war besser als 1 μs, was dieses Triggerverfahren als ideal für den vorliegenden Zweck ausweist.

Da das verwendete digitale Speicheroszilloskop schaltungsmäßig eine solche Möglichkeit nicht vorsah, mußte die Signalmittelwertbildung in einem Tischrechner durchgeführt werden, der mittels einer selbst

entworfenen und gebauten Schnittstelle mit dem Oszilloskop gekoppelt wurde.

Besonderen Wert wurde darauf gelegt, die Signalmittelwertbildung in möglichst kurzer Zeit durchzuführen. Im anderen Fall wären Probleme durch Alterung der Lösung in den Strömungskanälen und Diffusion nicht mit Sicherheit auszuschließen gewesen. Um dieser Forderung Rechnung zu tragen, wurde das selbst erstellte steuernde Programm vollständig in Maschinensprache geschrieben.

Die typische Dauer einer Mittelungssequenz mit Datenübergabe einschließlich Korrektur eventueller Übertragungsfehler, Aufaddition, Division der erhaltenen Summe durch die Zahl der bisher vorgenommen Additionen und Rücktransfer auf den Oszilloskopschirm (wodurch die Signalverbesserung visuell beurteilt werden kann) beträgt weniger als eine halbe Sekunde, wodurch die angesprochenen Fehlerquellen ausgeschaltet sind.

II. 3. 4. Meßvorgang

Wie bereits erwähnt ist das zentrale Problem bei der Verwendung von zwei Detektoren, daß sie nie ganz gleiche Eigenschaften besitzen. Es muß also ein Abgleich vorgenommen werden. Geht man davon aus, daß ihre Kennlinien exakte Geraden darstellen, genügt es, diese in zwei Punkten zur Deckung zu bringen.

Da der Photomultiplier des Referenzzweiges an der Lampenstabilisierung beteiligt ist, verändert man sinnvollerweise nur die Kennlinie des der Meßzelle nachgeschalteten Detektors. Mittels eines Pegelverschiebers paßt man sein Dunkelsignal an das des Referenzmultipliers an. Bei voller Beleuchtung (Leerlösung in der Meßzelle) verändert man sodann seine Empfindlichkeit derart, daß auch hier die Ausgangssignale beider Detektoren gleich groß sind. Beide Abgleichvorgänge beeinflussen einander zu einem gewissen Grad, so daß eine Wiederholung nötig sein kann.

Die vorgenommenen Operationen sind mathematisch äquivalent einer Kennlinienverschiebung in Richtung der y-Achse gefolgt von einer Multiplikation mit einer Konstanten (Steilheitsveränderung).

Außer diesem Abgleich, der normalerweise nur nach Änderung der Wellenlänge oder Hochspannung vorgenommen werden muß, sind folgende Meßvorgänge durchzuführen:

- Messung des Dunkelsignales des Referenzphotomultipliers
  Diese Spannung U_d ist so konstant, daß es ausreichend ist, sie einmal im Laufe eines Meßtages zu bestimmen.

- Ermittlung des Nullpunktes des Differenzsignales
  Hierzu muß die Meßzelle mit Lösungsmittel gefüllt sein. Da durch den Abgleich die Hellsignale beider Photomultiplier exakt gleich sind, ist der im Kanal 1 erhaltene Spannungswert U_0 der eingestellte Nullpunkt des Oszilloskops, der von der späteren Messung abzuziehen ist. Normalerweise genügt es, ihn einmal nach jedem Abgleichvorgang festzustellen.

- Eigentliche Messung
  Kanal 2 enthält das Hellsignal $U_h(t)$. Das Signal S(t) des ersten Kanals ist die Differenz von Hellsignal und Messung. Damit kann mit Berücksichtigung von Nullpunkt und Dunkelsignal direkt die Transmission T(t) berechnet werden:

$$T(t) = 1 - (S(t) - U_0) / (U_h(t) - U_d) \qquad (8)$$

Man sieht, daß das Meßverfahren trotz seiner Empfindlichkeit nicht sehr kompliziert durchzuführen ist.

Ein besonderer Vorteil der Methode ist, daß der Abgleich keinen kritischen Einfluß auf die Meßkurve hat. Selbst ein Abgleichfehler von 10 Millivolt, der praktisch nur durch flüchtiges Arbeiten zustande kommen kann, bewirkt bei typischen Referenzsignalen ($U_h - U_d$) von 10 Volt einen Endfehler von nur 0,1 %.

Die Meßfehler der vier zu bestimmenden Signale, sowie eventuelle kleine Nichtlinearitäten der Photomultiplierkennlinien bedingen keinen größeren prozentualen Fehler in den gemessenen Extinktionen als bei dem konventionellen Einstrahlverfahren, obwohl die Empfindlichkeit der beschriebenen Zweistrahlmethode wesentlich höher ist.

II. 3. 5. Leistung

Mit der geschilderten Meßmethode lassen sich im Wellenlängenbereich von etwa 300 bis 620 nm kinetische Kurven mit einer Maximalextinktion bis unter $5 \cdot 10^{-4}$ mit gutem Signal/Rauschverhältnis aufzeichnen. Bei kürzeren Wellenlängen sinkt die Empfindlichkeit auf Grund der zurückgehenden Strahlungsleistung der Lichtquelle ab.

Um das erreichte Ergebnis zu demonstrieren, ist in der Abbildung 2 auf Seite 20 die originale Meßkurve einer Reaktion mit extrem kleinen Extinktionen ($E \sim 5 \cdot 10^{-4}$) reproduziert.

Es ist selbstverständlich, daß bei höchstempfindlichen Messungen sorgfältiges Arbeiten Voraussetzung ist. Drei Punkte müssen besonders beachtet werden:

- Die Lösungen müssen sehr gut entgast sein, da ansonsten Bildung feiner Bläschen die Messung stören kann.

- Es müssen in der letzten Mischkammer der Strömungsapparatur unter allen Umständen Lösungen vergleichbarer Ionenstärke zusammentreffen, da sonst Schlierenbildung auftritt.

- Mechanische Erschütterungen der Lichtleiter sind zu vermeiden, da sonst - offensichtlich durch nicht ganz homogene Fasermischung - in beiden Zweigen Intensitätsschwankungen auftreten können.

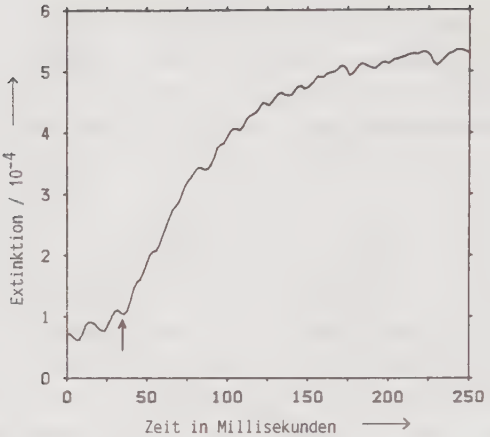


Abb. 2: Originalmeßkurve einer Reaktion mit sehr kleinen Extinktionen (Wellenlänge λ = 610 nm, Schichtdicke d = 0,43 cm).
Zur Signalmittelwertbildung wurden 47 Additionen vorgenommen.
Der Pfeil kennzeichnet den Zeitpunkt des Abstoppens der Strömung.
Umsetzung von $1 \cdot 10^{-7}$ M N,N-dimethyl-semichinondiimin mit $9 \cdot 10^{-7}$ M N,N,N',N'-tetramethyl-para-phenylendiamin in Gegenwart von $5 \cdot 10^{-7}$ M N,N-dimethyl-para-phenylendiamin in Phosphatpuffer bei pH 5,13 (Temperatur = 25°C, Ionenstärke J = 0,1 M)

II. 4. Auswertungsverfahren

In vielen Fällen wurden die aufgenommenen Extinktions/Zeitkurven nach der Methode der Anfangssteigungen manuell ausgewertet. Hierbei muß eine Extrapolation der Meßkurven auf die Zeit t = 0 vorgenommen werden, weil die Reaktion ja erst nach der apparativ bedingten Totzeit verfolgt werden kann. Diese Extrapolation ist jedoch recht sicher, da die Abhängigkeit der Totzeit von der Zahl der verwendeten Spritzen und der Motordrehzahl bekannt ist.

Bei Reaktionen mit bekanntem Mechanismus, wie den Austauschvorgängen

$$R_1 + S_2 \rightleftharpoons S_1 + R_2 \qquad (9)$$

können die Meßkurven mittels der integrierten Form der Geschwindigkeitsgleichung linearisiert werden. Aus der Steigung der erhaltenen Geraden resultiert die beobachtete Geschwindigkeitskonstante. Da hierbei viele Meßpunkte ausgewertet werden, ist das Verfahren recht genau.

Im Fall der Messungen bei vier Wellenlängen mußten zuerst die Extinktions/Zeitkurven in Konzentrationsverläufe umgerechnet werden.

Es liegen 6 absorbierende Spezies vor ($R_{1,2}$, $S_{1,2}$, $T_{1,2}$), zwischen denen drei unabhängige Bruttobeziehungen gelten. Diese sind hier für den Fall formuliert, daß man von R_1 und R_2 ausgeht und primär eine Komponente durch Oxidation mit Brom in die entsprechende Spezies T überführt:

$$[R_1] + [S_1] + [T_1] = [R_1]_{t=0} \qquad (10a)$$

$$[R_2] + [S_2] + [T_2] = [R_2]_{t=0} \qquad (10b)$$

$$[S_1] + [S_2] + 2\,[T_1] + 2\,[T_2] = 2\,[Br_2]_{(t=0)} \qquad (10c)$$

Mit den ersten zwei Gleichungen, die aus der Einwaage sehr genau bestimmbar sind und den Messungen bei vier Wellenlängen sind die Konzentrationen mathematisch eindeutig festgelegt. Die dritte Beziehung, die sich aus der Oxidationsstöchiometrie ergibt, wurde in diesem Fall lediglich zur Prüfung auf Widerspruchsfreiheit herangezogen.

Als Beispiel sind im experimentellen Anhang vier bei verschiedenen Wellenlängen aufgenommene Originalmeßkurven einer Reaktion von N,N,N',N'-tetramethyl-chinondiimin mit N,N-dimethyl-para-phenylendiamin und die aus ihnen errechneten Konzentrations/Zeitverläufe der Spezies $S_{1,2}$ und $T_{1,2}$ abgebildet.

Bei der Untersuchung des Systems aus N,N'-diethyl-para-aminophenol und Hydrochinon standen nur drei Meßwellenlängen zur Verfügung. Hier mußte Gleichung (10c) immer benutzt werden, um die Konzentrationen der einzelnen Spezies berechnen zu können.

Auf Grund der mannigfaltigen Teilreaktionen ist eine quantitative Auswertung der so erhaltenen Konzentrationsverläufe oft nur mit den Mitteln der Computersimulation möglich.

Unter Verwendung eines Bibliothekprogrammes zur Lösung von Differentialgleichungen des regionalen Rechenzentrums Erlangen wurde von G. Stiegler und G. Gulden /42/ ein solches Simulationsprogramm erstellt, das aus der Eingabe eines Reaktionsmechanismus mit maximal 20 verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten und den Anfangskonzentrationen der einzelnen Reaktionspartner die resultierenden Konzentrations/Zeitverläufe berechnet. Durch Variation der Geschwindigkeitskonstanten kann dann versucht werden, eine Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Kurven zu erzielen.

Hierbei ist zu beachten, daß die Aussagekraft einer solchen Simulation umso höher ist, je weniger Freiheitsgrade zugelassen werden. Es ist also danach zu trachten, möglichst viele der Geschwindigkeitskonstanten isoliert voneinander in unabhängigen Experimenten zu ermitteln.

Bei den vorliegenden Systemen war das recht gut möglich, da Teilreaktionen wie die Symproportionierung und die Reaktionen der Paare R_1/S_2 sich gut für sich untersuchen lassen. Die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten bei Gleichgewichtsreaktionen im der Simulation zu Grunde gelegten Mechanismus ergeben sich aus den thermodynamischen Beziehungen in den Redoxsystemen. Die Methode der Anfangssteigung liefert zwei weitere Reaktionsgeschwindigkeiten, so daß lediglich eine Geschwindigkeitskonstante durch Anpassung ermittelt werden muß. Damit ist die Signifikanz der erfolgreichen Simulation in diesem Fall außerordentlich hoch.

III. Untersuchung des gekreuzten Redoxsystems aus N,N,N',N'-tetramethyl-para-phenylendiamin und N,N-dimethyl-para-phenylendiamin

III. 1. Charakterisierung der auftretenden Verbindungen

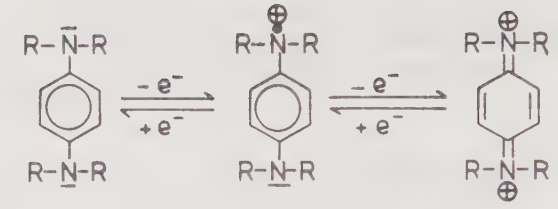
In den folgenden Abschnitten soll zusammengetragen werden, welche Verbindungen in diesem gekreuzten Redoxsystem auftreten können. Der Kreis wurde dabei bewußt eng gefaßt: im Vergleich zur typischen Meßdauer von maximal fünf Sekunden sehr viel langsamere Reaktionen, wie zum Beispiel Farbstoffbildung /22-24/, wurden nicht berücksichtigt.

Auch auf die Besprechung der Reaktionen mit Deaminierungsprodukten /30/ wurde verzichtet. Es handelt sich hierbei um Folgereaktionen einer störenden Nebenreaktion, die man durch geeignete Versuchsbedingungen (zum Beispiel Wahl eines günstigen pH-Wertes) möglichst unterdrückt.

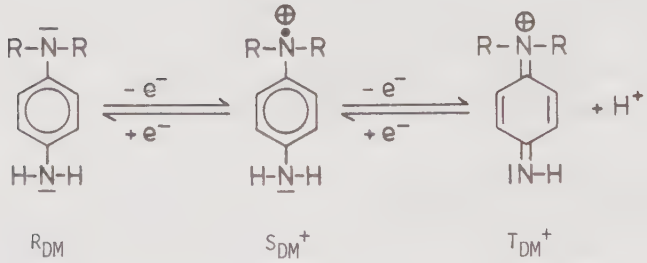
Die Bezeichnungen R, S und T für reduzierte, semioxidierte und total oxidierte Formen, die auf Michaelis /19/ zurückgehen, werden im weiteren Verlauf der Arbeit durchweg verwendet. Zur Unterscheidung werden Derivate des N,N,N',N'-tetramethyl-para-phenylendiamins mit dem Index TM, Verbindungen, die vom N,N-dimethyl-para-phenylendiamin abgeleitet sind, mit dem Index DM gekennzeichnet. Alle Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten beziehen sich im folgenden auf 25°C.

III. 1. 1. Spezies, die durch Elektronenübertragungen entstehen

Die Stammsubstanzen R gehen durch Abgabe eines Elektrons in relativ stabile Radikale von intensiver Farbigkeit über, die Semichinondiimine S, die als "Wurster'sche Kationen" /43/ schon lange bekannt sind. Verlust eines weiteren Elektrons führt zu den Chinondiiminen T. Im Fall des N,N-dimethyl-chinondiimins wird hierbei zusätzlich ein Proton abgespalten (R = Methyl):



(11a)



(11b)

III. 1. 2. Spezies, die durch Protonenübertragungen entstehen

Im untersuchten Redoxsystem treten mehrere Protonierungsgleichgewichte auf, deren Kenntnis wichtig ist. Wegen der extrem großen Protonenbeweglichkeit in Wasser und der im Vergleich zur Konzentration der Redoxpartner (typische Bruttokonzentrationen $< 10^{-5}$ M) viel höheren Konzentration an Protonendonatoren und -akzeptoren (im pH-Bereich von 4 bis 6 Pufferkonzentrationen von ~ 0,05 M, bei pH-Werten $\leq$ 3 Säurekonzentrationen von $\geq 10^{-3}$ M) wurde grundsätzlich davon ausgegangen, daß bei allen untersuchten Reaktionen diese Gleichgewichte immer eingestellt sind.

a) Protonierung der reduzierten Formen

Para-phenylendiamine sind wegen der freien Elektronenpaare an den beiden

NR_2-Gruppen organische Basen und unterliegen folgenden Protonierungsgleichgewichten:

$$R + H^+ \rightleftharpoons RH^+ \qquad (12)$$

$$K_1 = [RH^+] / [R]\,[H^+] \qquad (12a)$$

und

$$RH^+ + H^+ \rightleftharpoons RH_2^{2+} \qquad (13)$$

$$K_2 = [RH_2^{2+}] / [RH^+]\,[H^+] \qquad (13a)$$

Die Protonierungskonstanten beider Para-phenylendiamine wurden durch Säure-Base-Titration und spektralphotometrisch bestimmt /31/. Sie sind in der Tabelle 1 zusammengetragen.

Tab. 1: Protonierungskonstanten (Dimension M^{-1}) der verwendeten Para-phenylendiamine, bezogen auf die Ionenstärke J = 0 M

Substanz	K_1	K_2
R_{DM}	$2{,}5 \cdot 10^6$	220
R_{TM}	$3{,}5 \cdot 10^6$	220

Da sich protonierte und unprotonierte Spezies in ihrer Reaktivität stark unterscheiden, ist es bei kinetischen Messungen nötig, ihre jeweiligen Konzentrationen zu bestimmen. Für die unprotonierte und einfach protonierte Form ergibt sich mit der Bruttokonzentration $[R]_b$ des eingesetzten Para-phenylendiamins:

$$[R] = [R]_b / U \qquad (14)$$

wobei

$$U = 1 + K_1 [H^+] + K_1 K_2 [H^+]^2 \qquad (14a)$$

und

$$[RH^+] = [R]_b / P \qquad (15)$$

mit

$$P = 1 + K_2 [H^+] + 1 / K_1 [H^+] \qquad (15a)$$

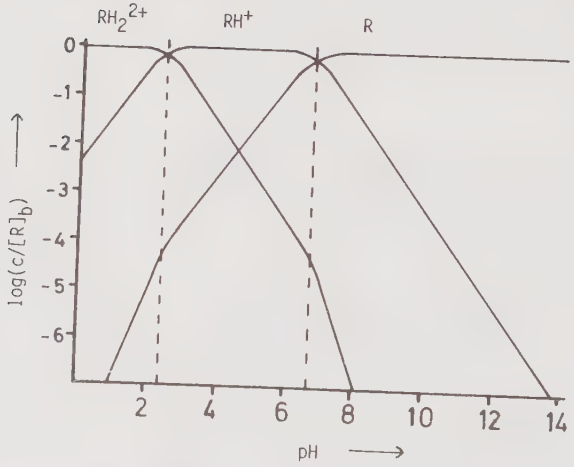


Abb. 3: Logarithmus der relativen Konzentrationen der verschiedenen Formen des N,N,N',N'-tetramethyl-para-phenylendiamins als Funktion des pH-Wertes

Abbildung 3 zeigt die relativen Konzentrationen der verschieden protonierten Formen des N,N,N',N'tetramethyl-para-phenylendiamins in

Abhängigkeit vom pH-Wert. Da beim N,N-dimethyl-para-phenylendiamin lediglich K_1 geringfügig verschieden ist, gilt die Abbildung in erster Näherung auch für diese Verbindung.

Die angegebenen Protonierungskonstanten beziehen sich auf die Ionenstärke J = 0 M und können daher nicht ohne weiteres der Auswertung einer realen Messung zu Grunde gelegt werden.

So gilt beispielsweise für die zweite Protonierungskonstante K_2:

$$K_{2,J\neq 0} = K_{2,J=0}\, f(RH^+) \,/\, f(RH_2^{2+}) \qquad (16)$$

mit den Aktivitätskoeffizienten f. Hierbei wurde berücksichtigt, daß die Aktivität von H^+ durch die Bestimmung des pH-Wertes mit der Glaselektrode bekannt ist.

Es wurde gezeigt /31/, daß für die Aktivitätskoeffizienten der protonierten Formen der Para-phenylendiamine recht gut eine von Davies /44/ angegebene, semiempirische Beziehung gilt:

$$\log f_i = - A\, z_i^2 \sqrt{J} \,/\, (1 + B\, a \sqrt{J}) + C\, z_i^2\, J \qquad (17)$$

Hierin ist a der effektive Ionendurchmesser, C ein Parameter, der die Änderung der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels bei hohen Ionenstärken berücksichtigt. Der Wert von C beträgt etwa 0,1 M^{-1}.

Auf Grund der Tatsache, daß die einfach und zweifach protonierten Spezies wegen ihrer Größe nicht mehr als punktförmige Ladungen angesehen werden dürfen, muß mit effektiven Ladungszahlen z_i, die kleiner als 1, beziehungsweise 2 sind, gerechnet werden /31/.

Für die Konstanten A und B gilt:

$$A = e_0^3\, N_L^{1/2} \,/\, 2{,}303 \cdot 2^{1/2} \cdot 4\, (\varepsilon\, \varepsilon_0\, k\, T)^{3/2}$$

und

$$B = (2 e_o^2 N_L / \varepsilon \varepsilon_o k T)^{1/2}$$

Unter den Versuchsbedingungen (wässrige Lösungen bei 25 °C) ergibt sich für A etwa 0,5 $M^{-1/2}$, für B·a ungefähr 1 $M^{-1/2}$.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß nicht nur die Protonierungskonstanten, sondern auch sämtliche anderen Gleichgewichtskonstanten im untersuchten System in analoger Weise auf die aktuelle Ionenstärke umgerechnet werden müssen.

b) Protonierung der oxidierten Formen

Für die Semichinondiimine konnte bisher keine Protonierung nachgewiesen werden /30/.

Von den beiden Chinondiiminen ist lediglich das N,N-dimethyl-chinondiimin T_{DM}^+ protonierbar /25/:

$$T_{DM}^+ + H^+ \rightleftharpoons TH_{DM}^{2+} \qquad (18)$$

mit

$$K_3 = [TH_{DM}^{2+}] / [T_{DM}^+] [H^+] \qquad (18a)$$

III. 1. 3. Spezies, die durch Reaktionen mit dem Lösungsmittel entstehen

Chinondiimine sind in Wasser nicht stabil, sondern werden durch Deaminierungsreaktionen zerstört. Dabei entstehen Chinonmonoimine, die weiter zu Chinonen abgebaut werden.

Beim N,N-dimethyl-chinondiimin existieren im Sauren und Basischen unterschiedliche Reaktionswege, die in der Abbildung 4 gezeigt sind. Bei der tetraalkylierten Verbindung ist natürlich nur ein Angriff an einer

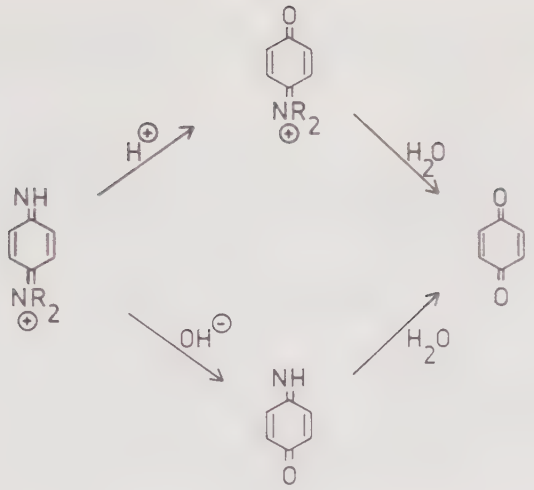


Abb. 4: Reaktionswege für die saure und alkalische Deaminierung des N,N-dimethyl-chinondiimins (R = Methyl)

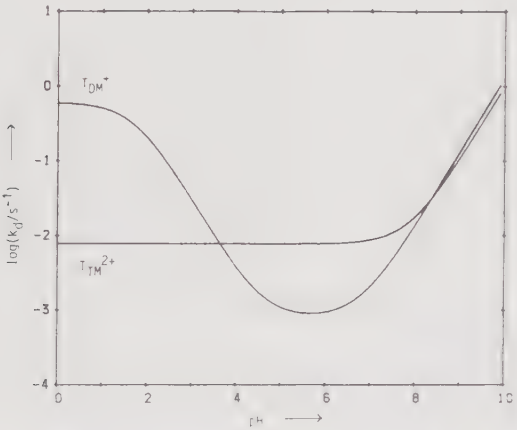


Abb. 5: Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante der Deaminierung bei 25°C in Abhängigkeit vom pH-Wert für N,N,N',N'-tetramethyl-chinondiimin (T_{TM}^{2+}) und N,N-dimethyl-chinondiimin (T_{DM}^{+}), berechnet nach /25/

mit zwei Methylgruppen substituierten Aminogruppe möglich. Deshalb entfällt hier die Reaktionsmöglichkeit, die dem oberen Reaktionsweg der Abbildung 4 entspricht.

Die Deaminierung läßt sich als Reaktion erster Ordnung mit einer aus mehreren Termen zusammengesetzten Geschwindigkeitskonstante k_d und der Bruttokonzentration $[T]_b$ formulieren /25/:

$$- d\,[T]_b / dt = k_d\,[T]_b \qquad (19)$$

Die Geschwindigkeitskonstante k_d ist in der Abbildung 5 im logarithmischen Maßstab als Funktion des pH-Wertes für beide Derivate aufgetragen. Man sieht, daß T_{DM}^{+} etwa bei pH 6 ein Stabilitätsmaximum aufweist, während T_{TM}^{2+} im Sauren am beständigsten ist.

III. 1. 4. Gezielte Erzeugung der oxidierten Verbindungen in der Strömungsapparatur

Mit Ausnahme des N,N,N',N'-tetramethyl-semichinondiimins /52/ sind alle höheren Oxidationsstufen der untersuchten Verbindungen in der geforderten Reinheit präparativ schwierig zu erhalten, beziehungsweise - vor allem in Lösung - instabil. Der einzig gangbare Weg ist also, sie vor jedem Experiment aus den reduzierten Formen in der Strömungsapparatur oder im Vormischer durch Oxidation zu erzeugen.

An ein für diese Zwecke geeignetes Oxidationsmittel werden folgende Anforderungen gestellt:

- Um Nebenreaktionen, wie etwa Deaminierungsvorgänge, in den Hintergrund zu drängen, muß es sehr schnell reagieren. Im Idealfall sollte die Oxidation bereits in der kurzen Zeitdauer, die zum Durchströmen der Umwegleitungen benötigt wird, abgeschlossen sein.

- Die Oxidation muß quantitativ verlaufen. Darüber hinaus darf die

reduzierte Form des Oxidationsmittels mit keinem anderen Redoxpartner in der Lösung reagieren.

Die einzigen gängigen Oxidationsmittel, die diese Forderungen zu erfüllen vermögen, sind die Halogene. Ihre Besonderheit gegenüber anderen Oxidantien ist, daß sie zwei Elektronen auf einmal übernehmen /7,45/. Ausgehend von den reduzierten Verbindungen erreicht man also sofort die Stufe der total oxidierten Formen der Para-phenylendiamine. Über das noch zu besprechende Symproportionierungsgleichgewicht

$$R + T \rightleftharpoons 2\,S \qquad (2)$$

sind aber bei entsprechendem Unterschuß an Oxidationsmittel auch die Semichinondiimine erhältlich.

N,N-dimethyl-para-phenylendiamin kann nur mit Jod oxidiert werden, weil mit Brom in einer Folgereaktion Bildung eines Chinon-bromimines erfolgt /32/. Da nur die unprotonierte Form R mit Jod reagiert /15/, ist die Oxidationsgeschwindigkeit im Sauren ziemlich niedrig. Optimal ist ein pH-Wert von etwa 6. Man befindet sich damit auch im Stabilitätsmaximum des N,N-dimethyl-chinondiimins. Die Erzeugung von T_{DM}^{+} erfolgt bei diesen Bedingungen beim Durchströmen der ersten Umwegleitung, wobei unvermeidlicherweise zu einem kleinen Prozentsatz auch Symproportionierung (Semichinondiiminbildung) auftritt. Durch Zumischen von Säure oder Puffer wird anschließend in der zweiten Umwegleitung der gewünschte pH-Wert eingestellt.

Die Oxidation des N,N,N',N'-tetramethyl-para-phenylendiamins gelingt mit Brom ohne störende Nebenreaktionen. Da auch die einfach protonierte Spezies RH^{+} fast diffusionskontrolliert angegriffen wird /32/, ist die Geschwindigkeit der Oxidation selbst bei niedrigen pH-Werten sehr groß. Andererseits ist die Symproportionierung unter diesen Bedingungen langsam und das Chinondiimin verhältnismäßig stabil. Hier arbeitet man deshalb am besten bei einem pH-Wert von ungefähr 3. In der ersten Umwegleitung bildet sich dann praktisch quantitativ T_{TM}^{2+}, die Einstellung des pH-Wertes erfolgt wieder in der zweiten Umwegleitung.

Die Semichinondiimine sollten gleich beim gewünschten pH-Wert gebildet werden, da - speziell bei der tetraalkylierten Spezies - das Symproportionierungsgleichgewicht (2) von ihm abhängt. Ihre Bildung ist deshalb unter Umständen recht langsam und man erzeugt sie am besten in der Vormischapparatur. Durch einen größeren Überschuß der reduzierten Form muß man die Bildung von T in den Hintergrund drängen und so dafür sorgen, daß S über die Disproportionierung (2) durch Deaminierung von T gemäß (10) möglichst langsam abnimmt.

S ist also - im Unterschied zu R und T - nicht ohne Anwesenheit einer anderen Form zu erhalten.

III. 1. 5. Potential/pH - Diagramme

In den Abbildung 6 und 7 auf der nächsten Seite sind die Standardredoxpotentiale der Reaktionen (1)

$$R \underset{}{\overset{e^-}{\rightleftharpoons}} S \overset{e^-}{\rightleftharpoons} T \qquad (1)$$

als Funktion des pH-Wertes gezeigt, wie sie zum Beispiel mit Hilfe der Dreieckspannungsmethode ermittelt wurden /46/. Die gefundenen Abhängigkeiten beruhen darauf, daß protonierte Spezies in diesem Potentialbereich elektrochemisch inaktiv sind.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß sich in Wasser lediglich bei N,N,N',N'-tetramethyl-para-phenylendiamin beide Oxidationsstufen trennen lassen. Beim N,N-dimethyl-para-phenylendiamin findet man nur ein Strommaximum; hier können mit Hilfe der optisch bestimmten Gleichgewichtskonstante der Symproportionierung (2) die Potentiale beider Schritte errechnet werden.

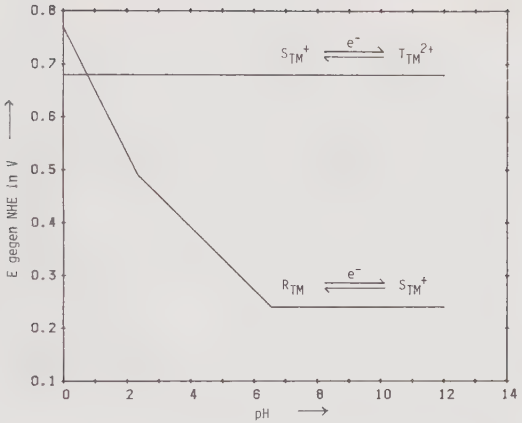


Abb. 6: Standardredoxpotentiale als Funktion des pH-Wertes für N,N,N',N'-tetramethyl-para-phenylendiamin

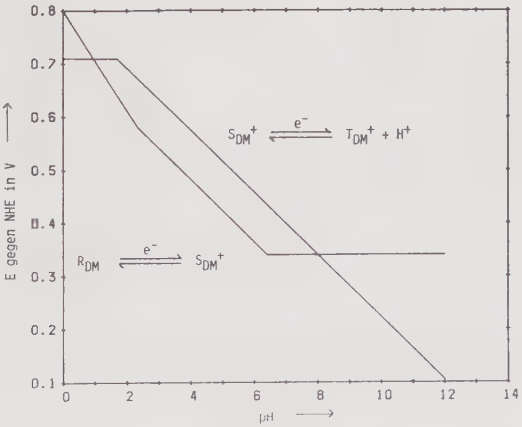


Abb. 7: Standardredoxpotentiale als Funktion des pH-Wertes für N,N-dimethyl-para-phenylendiamin

III. 2. Elektronenübertragungsreaktionen in den nicht gekreuzten Teilsystemen

Die Produkte von Elektronenübertragungsreaktionen zwischen Spezies, deren Oxidationsstufen sich nur um eine Einheit unterscheiden, können in den nicht gekreuzten Systemen von den Edukten nicht unterschieden werden. Aus diesem Grund entziehen sich diese Reaktionen der Beobachtung durch optische Spektroskopie.

Diese Umsetzungen, die im chemischen Sinne trivial erscheinen mögen, sind dennoch wichtig, da die Kenntnis ihrer Geschwindigkeitskonstanten für die quantitative Anwendung theoretischer /1,47/ oder empirischer /48/ Modelle zur Elektronenübertragung nötig ist /49/.

Durch ESR-Linienverbreiterung kann dieser sogenannte "Selbstaustausch", zum Beispiel

$$R_{TM} + S_{TM}^{+} \rightleftharpoons S_{TM}^{+} + R_{TM} \qquad (20)$$

verfolgt werden. Solche Untersuchungen wurden in anderen Solventien für die hier betrachteten Spezies vorgenommen /50,93-95/. Eine Übertragung der Ergebnisse auf wässrige Lösungen ist möglich.

Die Reaktion der total oxidierten Formen mit den reduzierten, die zu zwei Radikalen führt, die Symproportionierung nach der allgemeinen Formel

$$R + T \rightleftharpoons 2\,S \qquad (2)$$

ist sehr gut aufgeklärt /15,32/. Die Ergebnisse sollen hier kurz zusammengefaßt werden, da diese Symproportionierungen in den gekreuzten Redoxsystemen natürlich auch stattfinden und die dort beobachtete Kinetik maßgeblich beeinflussen.

Bei der tetraalkylierten Verbindung liegt eine Parallelreaktion pro-

tonierter und unprotonierter Formen von R vor /32/. In der Tabelle 2 sind die entsprechenden Formeln, sowie die Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten der Symproportionierung des N,N,N',N'-tetramethyl-para-phenylendiamins mit seiner total oxidierten Form zusammengefaßt /32/.

Mit Hilfe der bekannten Protonierungskonstanten von R_{TM} lassen sich aus den Tabellenwerten die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten k_{4TM} und k_{-4TM} für jeden pH-Wert berechnen.

Tab. 2: Reaktionswege der Symproportionierung zwischen N,N,N',N'-tetramethyl-paraphenylendiamin und seinem Chinondiimin, sowie deren Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten bei 25°C

$$R_{TM} + T_{TM}^{2+} \underset{k_{-4'TM}}{\overset{k_{4'TM}}{\rightleftharpoons}} 2\ S^{+} \qquad (21a)$$

$$RH_{TM}^{+} + T_{TM}^{2+} \underset{k_{-4''TM}}{\overset{k_{4''TM}}{\rightleftharpoons}} 2\ S^{+} + H^{+} \qquad (21b)$$

$k_{4'TM}$	$k_{-4'TM}$	$K_{4'TM}$
(l mol^{-1} s^{-1})	(l mol^{-1} s^{-1})	(-)
$2{,}2 \cdot 10^{9}$	180	$1{,}2 \cdot 10^{7}$
$k_{4''TM}$	$k_{-4''TM}$	$K_{4''TM}$
(l mol^{-1} s^{-1})	(l^{2} mol^{-2} s^{-1})	(mol l^{-1})
$3{,}0 \cdot 10^{4}$	$1{,}6 \cdot 10^{4}$	1,9

Die Symproportionierungsreaktion der dialkylierten Verbindung verlangt die Beteiligung eines Protons in der Bruttogleichung

$$R_{DM} + T_{DM}^{+} + H^{+} \rightleftharpoons 2\ S_{DM}^{+} \qquad (22)$$

mit der Gleichgewichtskonstante

$$K_{4_{DM}} = [S_{DM}^{+}]^2 / [R_{DM}]\,[T_{DM}^{+}]\,[H^{+}] \qquad (22a)$$

deren Wert zu $8{,}4 \cdot 10^{7}$ l mol^{-1} bestimmt wurde /31/.

Die Abhängigkeit der beobachteten Geschwindigkeitskonstante dieser Symproportionierung vom pH-Wert kann der Abbildung 8 entnommen werden.

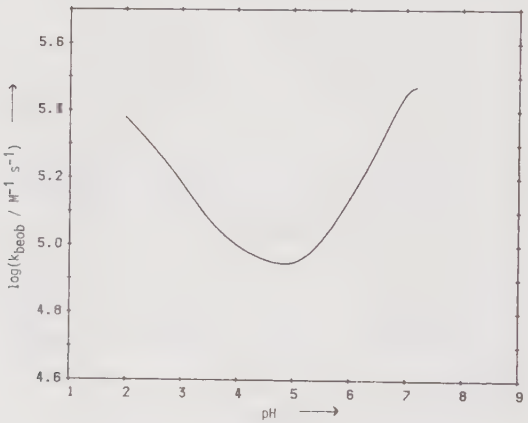


Abb. 8: Logarithmus der beobachteten Geschwindigkeitskonstante für die Symproportionierung des N,N-dimethyl-para-phenylendiamins mit seinem Chinondiimin als Funktion des pH-Wertes bei 25°C (berechnet nach den Meßwerten von /15/)

Der Mechanismus dieser Reaktion ist kompliziert. Geschwindigkeitsbestimmend ist laut /15/ die Protonierung einer aus den Ausgangsstoffen

T_{DM}^{+} und R_{DM} gebildeten Zwischenverbindung, möglicherweise von Chinhydronähnlicher Struktur. Das erscheint allerdings fragwürdig, denn die Geschwindigkeitskonstante der Bildung dieser Zwischenverbindung müßte einen Wert von mehr als 10^{10} l mol^{-1} s^{-1} aufweisen, damit bei den sehr niedrigen Konzentrationen an unprotonierten Para-phenylendiamin bei pH 2 noch die gefundene hohe Bruttogeschwindigkeitskonstante der Symproportionierung resultieren könnte.

III. 3. Elektronenübertragungsreaktionen im gekreuzten Redoxsystem

III. 3. 1. Mögliche Reaktionen und ihre Thermodynamik

In der Abbildung 9 auf der nächsten Seite ist ein allgemeines Reaktionsschema für das untersuchte System angegeben. Es wurden nur Elektronenübertragungen (ohne Selbstaustauschvorgänge) berücksichtigt und auf die Einbeziehung von Protonenübertragungsreaktionen und Deaminierungen aus Gründen der Übersicht verzichtet.

Die sieben Gleichgewichtskonstanten K_4 bis K_9 der Abbildung 9 sind nicht alle voneinander unabhängig. In dem untersuchten System treten ohne Berücksichtigung protonierter Spezies nur sechs verschiedene Verbindungen (R_{TM}, R_{DM}, S_{TM}^{+}, S_{DM}^{+}, T_{TM}^{2+} und T_{DM}^{+}) auf. Zwischen ihnen bestehen drei bereits erwähnte Beziehungen, die sich aus den Stoffbilanzen für die di- und tetraalkylierten Formen und der Elektroneutralitätsbedingung ergeben und deren rechte Seiten durch die Ausgangskonzentrationen der Redoxpartner und des primären Oxidationsmittels Brom festgelegt sind (alle Konzentrationen sind Bruttokonzentrationen):

$$[R_{TM}] + [S_{TM}^{+}] + [T_{TM}^{2+}] = [R_{TM}]_{t=0} \qquad (10a')$$

$$[R_{DM}] + [S_{DM}^{+}] + [T_{DM}^{+}] = [R_{DM}]_{t=0} \qquad (10b')$$

$$[S_{TM}^{+}] + [S_{DM}^{+}] + 2\,[T_{TM}^{2+}] + 2\,[T_{DM}^{+}] = 2\,[Br_2]_{t=0} \qquad (10c')$$

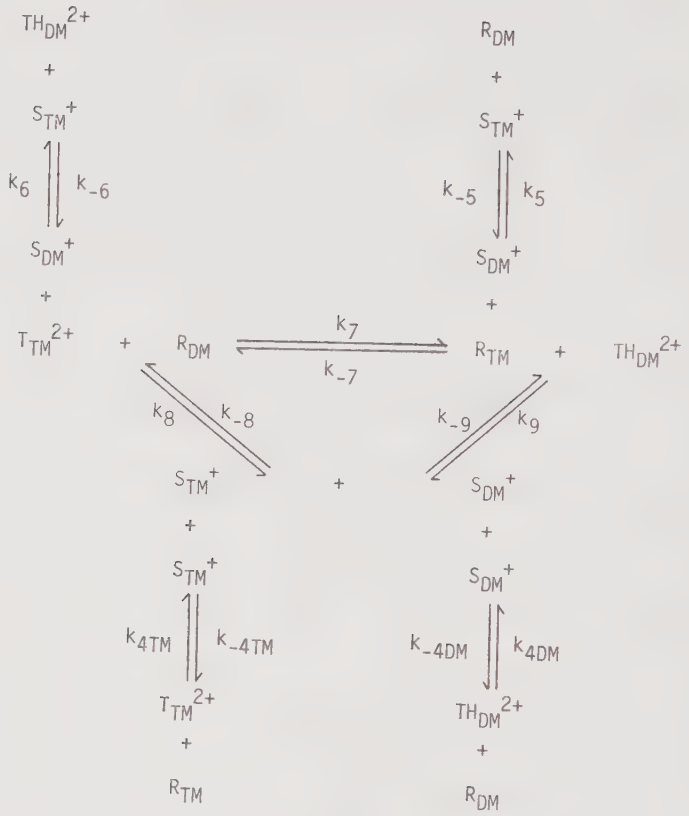


Abb. 9: Schema zur Illustration möglicher Elektronenübertragungsreaktionen (außer Selbstaustauschvorgängen) in dem gekreuzten Redoxsystem aus N,N,N',N'-tetramethylpara-phenylendiamin und N,N-dimethyl-para-phenylendiamin.
Reaktionen, an denen N,N-dimethyl-chinondiimin beteiligt ist, wurden aus Gründen der Stöchiometrie mit dessen protonierter Form geschrieben.
Der tatsächlich vorliegende Mechanismus der einzelnen Vorgänge kann dem Diagramm nicht entnommen werden.

Es können also nur drei voneinander linear unabhängige Gleichgewichtskonstanten existieren.

Die Symproportionierungskonstanten $K_{4'TM}$ und K_{4DM} wurden bereits bestimmt. Zur vollständigen Beschreibung der Thermodynamik des vorliegenden Systems genügt folglich die Kenntnis einer

$$R_{TM} + T_{TM}^{2+} \rightleftharpoons 2\ S_{TM}^{+} \qquad (24)$$

$$K_{4'TM} = [S_{TM}^{+}]^2 / [R_{TM}]\,[T_{TM}^{2+}] \qquad (24a)$$

$$K_{4'TM} = 1{,}2 \cdot 10^{7} \qquad (24b)$$

$$R_{DM} + T_{DM}^{+} + H^{+} \rightleftharpoons 2\ S_{DM}^{+} \qquad (22)$$

$$K_{4DM} = [S_{DM}^{+}]^2 / [R_{DM}]\,[T_{DM}^{+}]\,[H^{+}] \qquad (22a)$$

$$K_{4DM} = 8{,}4 \cdot 10^{7}\ \text{l/mol} \qquad (22b)$$

$$S_{DM}^{+} + R_{TM} \rightleftharpoons R_{DM} + S_{TM}^{+} \qquad (23)$$

$$K_5 = [R_{DM}]\,[S_{TM}^{+}] / [S_{DM}^{+}]\,[R_{TM}] \qquad (23a)$$

$$K_5 = 58 \qquad (23b)$$

Abb. 10: Basissatz zur Beschreibung der Thermodynamik von Elektronenübertragungsreaktionen im System N,N,N',N'-tetramethyl-para-phenylendiamin/N,N-dimethyl-para-phenylendiamin

$$T_{TM}^{2+} + S_{DM}^{+} \rightleftharpoons S_{TM}^{+} + T_{DM}^{+} + H^{+} \qquad (25)$$

$$K_6 = [S_{TM}^{+}]\,[T_{DM}^{+}]\,[H^{+}] \,/\, [T_{TM}^{2+}]\,[S_{DM}^{+}] \qquad (25a)$$

$$K_6 = K_{4'TM} \,/\, K_{4DM}\, K_5 = 2{,}5 \cdot 10^{-3}\ \text{mol/l} \qquad (25b)$$

$$T_{TM}^{2+} + R_{DM} \rightleftharpoons R_{TM} + T_{DM}^{+} + H^{+} \qquad (26)$$

$$K_7 = [R_{TM}]\,[T_{DM}^{+}]\,[H^{+}] \,/\, [T_{TM}^{2+}]\,[R_{DM}] \qquad (26a)$$

$$K_7 = K_6 \,/\, K_5 = 4{,}3 \cdot 10^{-5}\ \text{mol/l} \qquad (26b)$$

$$T_{TM}^{2+} + R_{DM} \rightleftharpoons S_{TM}^{+} + S_{DM}^{+} \qquad (27)$$

$$K_8 = [S_{TM}^{+}]\,[S_{DM}^{+}] \,/\, [T_{TM}^{2+}]\,[R_{DM}] \qquad (27a)$$

$$K_8 = K_{4'TM} \,/\, K_5 = 2{,}1 \cdot 10^{5} \qquad (27b)$$

$$T_{DM}^{+} + H^{+} + R_{TM} \rightleftharpoons S_{TM}^{+} + S_{DM}^{+} \qquad (28)$$

$$K_9 = [S_{TM}^{+}]\,[S_{DM}^{+}] \,/\, [T_{DM}^{+}]\,[H^{+}]\,[R_{TM}] \qquad (28a)$$

$$K_9 = K_{4DM}\, K_5 = 4{,}9 \cdot 10^{9}\ \text{l/mol} \qquad (28b)$$

Abb. 11: Aus dem Basissatz abgeleitete Gleichgewichtskonstanten für Elektronenübertragungsreaktionen im System N,N,N',N'-tetramethyl-para-phenylendiamin/N,N-dimethyl-para-phenylendiamin

einzigen weiteren Gleichgewichtskonstante. Im Prinzip könnte diese natürlich aus den angegebenen Standardredoxpotentialen berechnet werden, genauer ist jedoch eine Ermittlung aus den Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden Hin- und Rückreaktion.

Experimentell am leichtesten zugänglich ist die Gleichgewichtskonstante K_5 der im nächsten Kapitel untersuchten Reaktion

$$S_{DM}^{+} + R_{TM} \rightleftharpoons R_{DM} + S_{TM}^{+} \qquad (23)$$

$$K_5 = [R_{DM}] [S_{TM}^{+}] / [S_{DM}^{+}] [R_{TM}] \qquad (23a)$$

Mit dem Basissatz $K_{4'TM}$, K_{4DM} und K_5 liegen K_6 bis K_9 fest. Eine Zusammenstellung der Gleichgewichtskonstanten für Elektronenübertragungsreaktionen im untersuchten System findet sich in der Abbildung 10 (Basissatz) und Abbildung 11 (abgeleitete Gleichgewichtskonstanten).

Gleichgewichtskonstanten für Reaktionen in diesem System, an denen protonierte Formen beteiligt sind, können analog mit Hilfe der Protonierungskonstanten K_1 bis K_3 des Abschnittes III. 1. 2 berechnet werden.

So folgt zum Beispiel für die Reaktion (29):

$$S_{DM}^{+} + RH_{TM}^{+} \rightleftharpoons RH_{DM}^{+} + S_{TM}^{+} \qquad (29)$$

$$K_{5'} = [RH_{DM}^{+}] [S_{TM}^{+}] / [S_{DM}^{+}] [RH_{TM}^{+}] \qquad (29a)$$

$$K_{5'} = K_5 K_{1DM} / K_{1TM} = 41 \qquad (29b)$$

III. 3. 2. Kinetik von Elektronenübertragungsreaktionen zwischen Spezies, die sich um eine Oxidationsstufe unterscheiden

a) Reaktion zwischen R und S

Eine Originalmeßkurve der Reaktion

$$S_{DM}^{+} + R_{TM} \underset{k_{-5}}{\overset{k_5}{\rightleftharpoons}} R_{DM} + S_{TM}^{+} \qquad (23)$$

wurde bereits in der Abbildung 2 (Seite 20) gezeigt.

Zur Klärung des Mechanismus wurden zunächst Konzentrationsvariationen der beiden Reaktionspartner auf der linken Seite der Gleichung (23) durchgeführt. Zur Auswertung konnte die Anfangssteigungsmethode problemlos verwendet werden, da durch Wahl entsprechender Ausgangskonzentrationen mindestens 80 Prozent der durch die Stöchiometrie gegebenen theoretischen Maximalmenge an S_{TM}^{+} gebildet wurden.

Die Abbildungen 12 und 13 auf der nächsten Seite beweisen, daß die Reaktion erster Ordnung in Bezug auf R_{TM} und S_{DM}^{+} ist. Für die Rückreaktion ergibt sich dasselbe.

Zur Bestimmung der reagierenden Form des Para-phenylendiamins wurde eine pH-Variation vorgenommen. Eine Auftragung des Logarithmus der beobachteten Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion k_{-5beob} gegen den pH-Wert ist in der Abbildung 14 gezeigt. Die Konzentrationen wurden so gewählt, daß mindestens 50 Prozent Umsatz der im Unterschuß vorliegenden Ausgangskomponente S_{TM}^{+} erfolgte. Die Meßkurven wurden mit Hilfe der integrierten Form des Geschwindigkeitsgesetzes ausgewertet.

Wäre nur die unprotonierte Spezies reaktiv, müßte k_{-5beob} genau in derselben Weise pH-abhängig sein wie die relative Konzentration dieser Form. Die Kurve sollte also wie in der Abbildung 3 auf der Seite 26 für

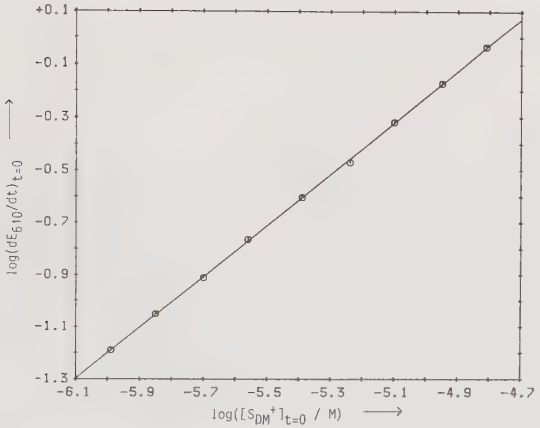


Abb. 12: Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit der Bildung von S_{TM}^+ von der Ausgangskonzentration an S_{DM}^+ (hergestellt aus R_{DM} und J_2 im Verhältnis 25:1), $[R_{TM}]_o$ = 9,80·10^{-6} M, T = 25°C, pH = 3,93, J = 0,1 M, Schichtdicke 0,43 cm
Steigung der Regressionsgeraden m = 0,98

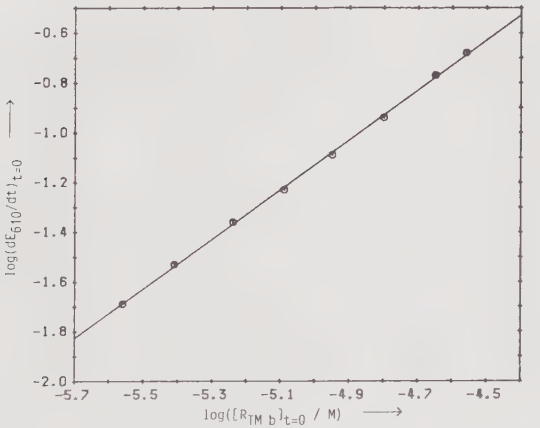


Abb. 13: Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit der Bildung von S_{TM}^+ von der Ausgangskonzentration an R_{TM} ($[S_{DM}^+]_o$ = 1,03·10^{-6} M, hergestellt aus R_{DM} und J_2 im Verhältnis 25:1), T = 25°C, pH = 3,98, J = 0,1 M, Schichtdicke 0,43cm
Steigung der Regressionsgeraden m = 1,05

pH-Werte < pK_2 die Steigung 2 und zwischen pK_2 und pK_1 die Steigung 1 aufweisen.

Bei der Ionenstärke des Experimentes (J = 0,1 mol/l) ist pK_2 etwa 2,7. Obwohl aus praktischen Gründen die Säurekonzentration nicht wesentlich über den diesem pH entsprechenden Wert gesteigt werden konnte, hätte ein solches Abknicken am linken Rand der Abbildung 14 deutlich sichtbar werden müssen. Das zeigt die punktiert eingezeichnete Kurve, die mit Hilfe der Konstanten K_1 und K_2 für N,N-dimethyl-para-phenylendiamin aus der bei pH-Werten um 5 ermittelten Geschwindigkeitskonstante berechnet wurde. Das deutet darauf hin, daß auch die protonierte Form zu einem geringen Prozentsatz an der Reaktion beteiligt ist.

Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante ist also eine zusammengesetzte Größe

$$k_{-5beob} = k_{-5u} / U + k_{-5p} / P \qquad (30)$$

mit den wahren Geschwindigkeitskonstanten k_{-5u} und k_{-5p} für die Reaktionen mit der unprotonierten beziehungsweise protonierten Form des N,N-dimethyl-para-phenylendiamins. Die relativen Konzentrationen dieser Formen werden, wie bereits auf Seite 26 ausgeführt, durch 1/U und 1/P gegeben:

$$U = 1 + K_1 [H^+] + K_1 K_2 [H^+]^2 \qquad (14a)$$

$$P = 1 + K_2 [H^+] + 1 / K_1 [H^+] \qquad (15a)$$

Einfache Umformung führt Gleichung (30) über in

$$k_{-5beob}\, U = k_{-5u} + k_{-5p}\, U / P \qquad (31)$$

Eine Auftragung des Produktes aus der beobachteten Geschwindigkeitskonstante und dem Term U gegen U / P sollte also eine Gerade ergeben. Ihre Steigung ist k_{-5p}, k_{-5u} kann dem Achsenabschnitt entnommen werden.

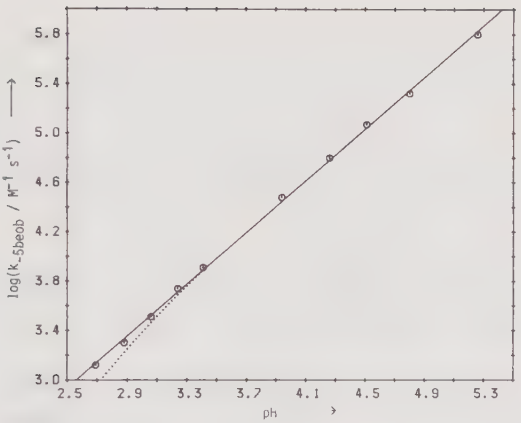


Abb. 14: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_{-5beob} vom pH-Wert (Temperatur = 25 °C, J = 0,1 M)
$[S_{TM}^{+}]_o = 2 \cdot 10^{-6}$ M, $2 \cdot 10^{-5}$ M $\leq [R_{DM}]_o \leq 1 \cdot 10^{-3}$ M
Punktiert eingezeichnet: theoretischer Kurvenverlauf bei tieferen pH-Werten, falls ausschließlich unprotoniertes N,N-dimethyl-para-phenylendiamin reagieren würde

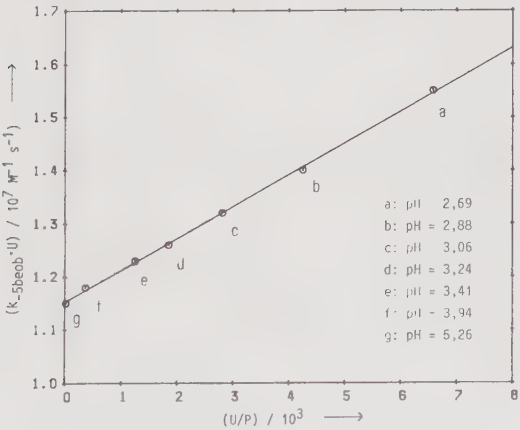


Abb. 15: Auftragung von $k_{-5beob}U$ gegen $U/P(U = 1 + K_1[H^+] + K_1K_2[H^+]^2$, $P = 1 + K_2[H^+] + 1/K_1[H^+])$zur Ermittlung von k_{-5u} und k_{-5p} nach Gleichung (31) bei T = 25 °C, J = 0,1 M

In Abbildung 15 ist die entsprechende Auftragung gezeigt. Man sieht, daß der vermutete Mechanismus einer Parallelreaktion protonierter und unprotonierter Formen offensichtlich zutrifft. Die Werte $k_{-5u} = 1{,}2 \cdot 10^7$ M^{-1} s^{-1} und $k_{-5p} = 6{,}0 \cdot 10^2$ M^{-1} s^{-1} ergeben sich aus Steigung und Achsenabschnitt. Die Geschwindigkeitskonstanten beider Reaktionen unterscheiden sich also um mehr als den Faktor 10^4.

Zur weiteren Stütze dieses Mechanismus wurde die Ionenstärkeabhängigkeit der beobachteten Geschwindigkeitskonstante untersucht.

k_{-5u} sollte von der Ionenstärke unbeeinflußt sein, da ein ungeladenes Teilchen reagiert. Für k_{-5p} erwartet man hingegen eine Ionenstärkeabhängigkeit, da zwei Moleküle der Ladung +1 miteinander umgesetzt werden.

Aus der Theorie des aktivierten Komplexes erhält man folgende Beziehung /51/ für wässrige Lösungen bei Zimmertemperatur

$$\log(k)_{J\neq 0} = \log(k)_{J=0} + z_a \, z_b \sqrt{J} \qquad (32)$$

mit den Ladungszahlen z_a und z_b der Reaktionspartner.

Für höhere Ionenstärken ist nach Davies /44/ zur Korrektur der Aktivitätskoeffizienten eine bereits besprochene Erweiterung des Wurzelgliedes vorzunehmen

$$\log(k)_{J\neq 0} = \log(k)_{J=0} + z_a \, z_b \left[\sqrt{J} \,/\, (1 + \sqrt{J}) - 0{,}2 \, J \right] \qquad (33)$$

Damit ergibt sich im vorliegenden Fall

$$\log(k_{-5p})_{J\neq 0} = \log(k_{-5p})_{J=0} + \left[\sqrt{J} \,/\, (1 + \sqrt{J}) - 0{,}2 \, J \right] \qquad (34)$$

Eine Auftragung nach dieser Gleichung sollte also eine Gerade mit der Steigung 1 darstellen. Die auf die Ionenstärke J = 0 mol/l bezogene Geschwindigkeitskonstante k_{-5p} wird durch Extrapolation als Achsenabschnitt erhalten.

Außerordentlich wichtig ist hierbei allerdings, daß U und P in der im Abschnitt III. 1. 2. besprochenen Weise auf die jeweilige Ionenstärke umgerechnet werden. Es zeigte sich, daß sich bei einer Ionenstärkevariation die beobachtete Geschwindigkeitskonstante nur geringfügig verändert. Erst die Korrektur der Größen U und P läßt den geforderten Zusammenhang hervortreten.

Abbildung 16 zeigt die der Formel (34) entsprechende Auftragung.

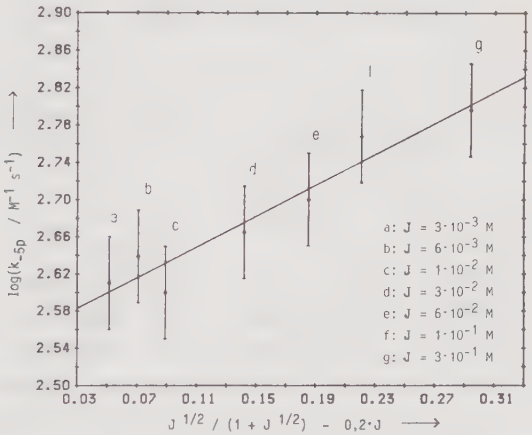


Abb. 16: Auftragung von k_{-5p} gegen $[\sqrt{J}\,/(1 + \sqrt{J}) - 0{,}2J]$ entsprechend Gleichung (34)
($T = 25^{o}C$, pH = 3,06, J variiert zwischen 0,003 und 0,3 M)

Die relativ große Streuung der Punkte in der Abbildung 16 ist darauf zurückzuführen, daß sich nach (30) k_{-5p} als kleine Differenz zweier im experimentell sinnvollen Meßbereich fast gleich großer Werte (k_{-5beob} und k_{-5u} / U) errechnet, so daß sich bereits ein geringer Fehler in der Bestimmung der Konstanten stark auswirkt. Nur die sehr genaue Methode der Auswertung mittels der integrierten Form des Geschwindigkeitsgesetzes erlaubt es im vorliegenden Fall, diese Auftragung ohne unvernünftig breite Fehlergrenzen durchzuführen.

Die Geradensteigung in der Abbildung 16 beträgt nicht genau 1, wie Formel (34) erwarten läßt, sondern ist mit 0,83 geringfügig kleiner. Dieser Befund steht jedoch in Einklang mit der Tatsache, daß auch bei der Korrektur der Protonierungskonstanten die effektiven Ladungszahlen kleiner als die theoretischen Werte sind /31/, wie bereits im Kapitel III. 1. 2. a) erläutert wurde.

Auf den Seiten 39 und 41 (Gleichungen (23b) und (29b)) wurde gezeigt, daß die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen

$$S_{DM}^{+} + R_{TM} \rightleftharpoons R_{DM} + S_{TM}^{+} \qquad (23)$$

und

$$S_{DM}^{+} + RH_{TM}^{+} \rightleftharpoons RH_{DM}^{+} + S_{TM}^{+} \qquad (29)$$

praktisch gleich sind.

Aus diesem Grund muß bei der Hinreaktion genauso wie bei der untersuchten Rückreaktion das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_{5u} und k_{5p} mehr als 10^4 betragen. Für pH-Werte größer als 4,5 trägt die Reaktion der protonierten Form dann mit weniger als einem Prozent zur beobachteten Geschwindigkeit bei und kann deshalb vernachlässigt werden. In diesem pH-Bereich wurde folglich k_{5u} ermittelt. Die Gleichgewichtskonstanten K_{5u} und K_{5p} konnten damit berechnet werden.

In der beschriebenen Art und Weise wurden auch die entsprechenden Reaktionen mit N,N,N',N'-tetraethyl-para-phenylendiamin (Index TE) und N,N-diethyl-para-phenylendiamin (Index DE) beziehungsweise ihren Semichinondiiminen untersucht. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tab. 3: Elektronenübertragungsreaktionen zwischen Para-phenylendiaminen und Semichinondiiminen mit ihren Gleichgewichtskonstanten und Geschwindigkeitskonstanten (in $M^{-1}\ s^{-1}$ ± 20 %)

$$S_i^+ + R_j \underset{k_{-5u}}{\overset{k_{5u}}{\rightleftharpoons}} R_i + S_j^+ \qquad (35)$$

$$S_i^+ + RH_j^+ \underset{k_{-5p}}{\overset{k_{5p}}{\rightleftharpoons}} RH_i^+ + S_j^+ \qquad (35a)$$

i	j	k_{5u}	k_{5p}	k_{-5u}	k_{-5p}	K_{5u}	K_{5p}
DM	TM	$6{,}8\cdot10^8$	$1{,}5\cdot10^4$	$1{,}2\cdot10^7$	$3{,}6\cdot10^2$	59	42
DM	TE	$8{,}0\cdot10^8$	$3{,}6\cdot10^3$	$1{,}7\cdot10^6$	$5{,}8\cdot10^2$	470	6,2
DE	TM	$1{,}3\cdot10^8$	$7{,}3\cdot10^3$	$2{,}4\cdot10^7$	$4{,}7\cdot10^1$	5,4	160
DE	TE	$2{,}7\cdot10^8$	$2{,}0\cdot10^3$	$8{,}3\cdot10^6$	$1{,}2\cdot10^2$	32	17

b) Reaktion zwischen S und T

Diese Reaktionen lassen sich aus experimentellen Gründen nicht isoliert verfolgen. Wie in Abschnitt III. 1. 4. bereits ausgeführt wurde, ist es einerseits zur Erreichung einer vernünftigen Bildungsgeschwindigkeit und andererseits zur Vermeidung von Deaminierung nötig, daß neben S ein größerer Überschuß der reduzierten Form vorliegt. Diese reagiert aber ebenfalls schnell mit T.

Die Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktion können aber aus dem untersuchten komplexen Reaktionsschema des nächsten Kapitels durch Computersimulation ermittelt werden.

III. 3. 3. Kinetik von Elektronenübertragungsreaktionen zwischen Spezies, die sich um zwei Oxidationsstufen unterscheiden

Bei Reaktionen zwischen T_i und R_j , wobei $i \neq j$, gilt es, wie bereits erwähnt, zwischen zwei Fällen zu unterscheiden, die im vorliegenden System folgendermaßen zu formulieren sind:

- Zweielektronenübertragung

$$T_{TM}^{2+} + R_{DM} \underset{k_{-7}}{\overset{k_7}{\rightleftharpoons}} R_{TM} + T_{DM}^{+} + H^{+} \qquad (26)$$

- gekreuzte Symproportionierung

$$T_{TM}^{2+} + R_{DM} \underset{k_{-8}}{\overset{k_8}{\rightleftharpoons}} S_{TM}^{+} + S_{DM}^{+} \underset{k_9}{\overset{k_{-9}}{\rightleftharpoons}} R_{TM} + T_{DM}^{+} + H^{+} \qquad (36)$$

Die Reaktion wurde zuerst ausgehend von der linken Seite der Gleichungen (26) beziehungsweise (36) untersucht und ihr tatsächlicher Mechanismus aufgeklärt.

Die Gewinnung der Konzentrations/Zeitverläufe der einzelnen Spezies aus den experimentell ermittelten Extinktions/Zeitkurven ist im Kapitel II. 4. erläutert und im experimentellen Anhang (VI. 4.) an einem Beispiel gezeigt.

III. 3. 3. 1. Reaktion zwischen T_{TM}^{2+} und R_{DM}

Zur Ermittlung der Reaktionsordnung in Bezug auf die Ausgangskomponenten, die bei beiden Mechanismen den Wert eins haben sollte, wurden zunächst Konzentrationsvariationen der Reaktionspartner durch-

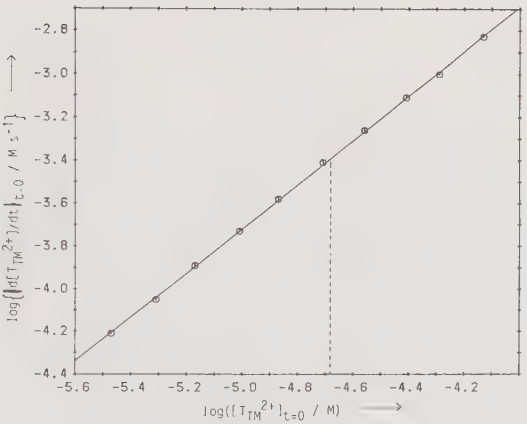


Abb. 17: Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion zwischen T_{TM}^{2+} (hergestellt aus R_{TM} und Br_2 im Verhältnis 1:1) und R_{DM} in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration der total oxidierten Form (gestrichelt eingezeichnet: $[R_{DM}]_o$ = 2,08·10^{-5} M, T = 25°C, pH = 2,89, J = 0,01 M)

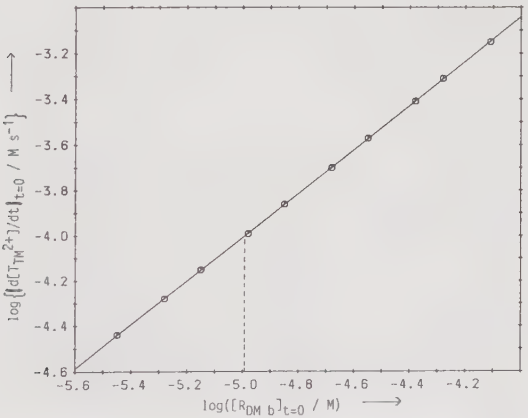


Abb. 18: Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion zwischen T_{TM}^{2+} (hergestellt aus R_{TM} und Br_2 im Verhältnis 1:1) und R_{DM} in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration der reduzierten Form (gestrichelt eingezeichnet: $[T_{TM}^{2+}]_o$ = 1,03·10^{-5} M, T = 25°C, pH = 2,87, J = 0,01 M)

geführt.

Die Abbildungen 17 und 18 zeigen in einer doppeltlogarithmischen Auftragung die Anfangsgeschwindigkeit $(-d\,[T_{TM}^{2+}]\,/\,dt)_{t=0}$ als Funktion der Ausgangskonzentrationen an T_{TM}^{2+} respektive R_{DM}.

Man sieht, daß der geforderte Zusammenhang erfüllt ist. Die Reaktion ist erster Ordnung in Bezug auf beide Komponenten.

Diese Versuche wurden sowohl bei Unterschuß von R_{DM} gegenüber T_{TM}^{2+} als auch bei Überschuß durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß in diesen beiden Fällen - unbeeinflußt von anderen Parametern wie etwa dem pH-Wert - völlig unterschiedliche Konzentrationsverläufe für die teilweise und total oxidierten Dimethyl-Derivate erhalten werden. Sie sind in den Abbildungen 19 und 20 auf der nächsten Seite dargestellt.

Die Kurven für S_{TM}^{+} und T_{TM}^{2+} sind immer im gesamten Verlauf monoton steigende beziehungsweise fallende Graphen ohne eine Vorzeichenänderung ihres zweiten Differentialquotienten nach der Zeit. Die Steigung beider Kurven ist in guter Näherung zu jedem Zeitpunkt einander betragsmäßig gleich, aber von unterschiedlichem Vorzeichen.

Wird ein Unterschuß an R_{DM} gegenüber T_{TM}^{2+} verwendet (Abbildung 19), so findet nur eine geringe und sehr langsame Bildung von S_{DM}^{+} statt. Die Konzentration von T_{DM}^{+} wächst monoton mit der Zeit an, aber erheblich weniger schnell als die von S_{TM}^{+}.

Liegt R_{DM} dagegen im Überschuß vor, beobachtet man einen sigmaoiden Verlauf mit ausgeprägter Induktionsperiode für S_{DM}^{+}, das jetzt auch in starkem Maß entsteht. Die Konzentration des T_{DM}^{+} durchläuft ein Maximum (Abbildung 20).

Für die zeitliche Lage und Höhe dieses Maximums wurden interessante Abhängigkeiten ermittelt, die in den Abbildungen 21/22 und 23/24 dargestellt sind.

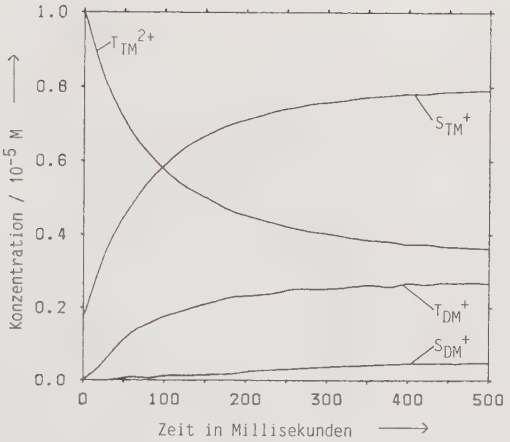


Abb. 19: Typische Konzentrationsverläufe bei der Reaktion von N,N,N',N'-tetramethyl-chinondiimin mit N,N-dimethyl-paraphenylendiamin, falls ein Unterschuß der zweiten Komponente eingesetzt wird (bezüglich t=0 vergleiche Abbildung 61-65) ($[T_{TM}^{2+}]_o$ = 1,17·10^{-5} M, $[R_{DM}]_o$ = 3,22·10^{-6} M, T = 25°C, pH = 3,05, J = 0,01 M)

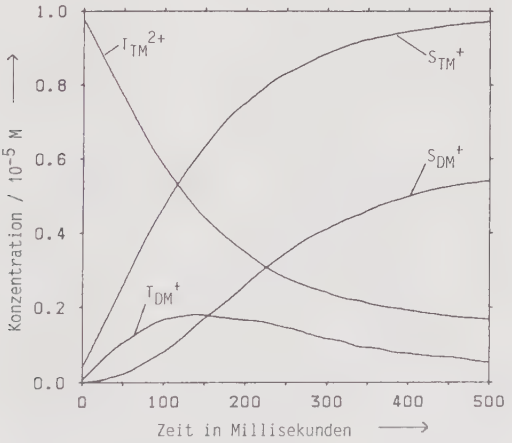


Abb. 20: Typische Konzentrationsverläufe bei der Reaktion von N,N,N',N'-tetramethyl-chinondiimin mit N,N-dimethyl-paraphenylendiamin, falls ein Überschuß der zweiten Komponente eingesetzt wird (bezüglich t=0 vergleiche Abbildung 61-65) ($[T_{TM}^{2+}]_o$ = 1,035·10^{-5} M, $[R_{DM}]_o$ = 6,4·10^{-5} M, T = 25°C, pH = 1,96, J = 0,03 M)

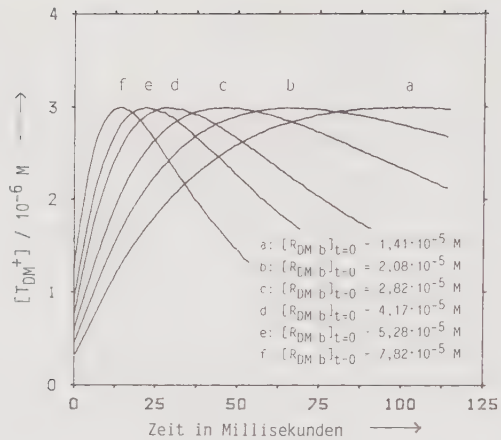


Abb. 21: Konzentrationsverläufe für T_{DM}^{+} bei der Reaktion von N,N,N',N'-tetramethyl-chinondiimin mit überschüssigem N,N-dimethyl-para-phenylendiamin in Abhängigkeit der Ausgangskonzentration an R_{DM} (bezüglich t=0 vergleiche Abbildung 61-65) ($[T_{TM}^{2+}]_0$ = 1,03·10^{-5} M, T = 25°C, pH = 2,87, J = 0,01 M)

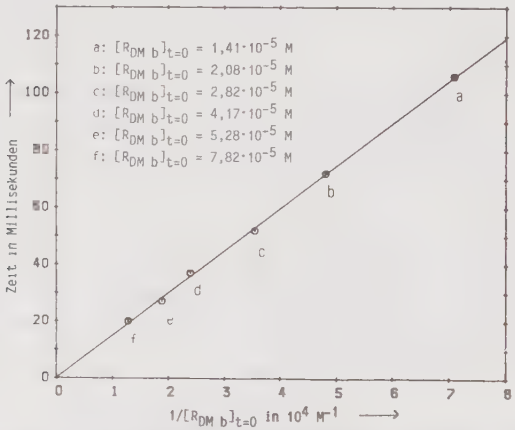


Abb. 22: Zeit bis zum Erreichen der Maximalkonzentration an T_{DM}^{+} in der Abbildung 21 als Funktion der reziproken Ausgangskonzentration an R_{DM}

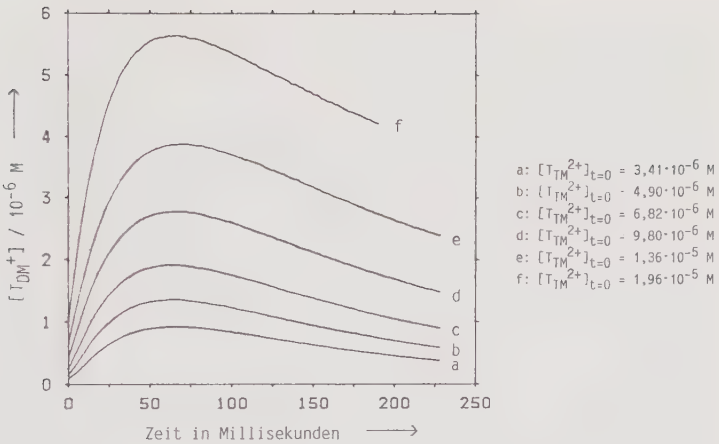


Abb. 23: Konzentrationsverläufe für T_{DM}^{+} bei der Reaktion von N,N,N',N'-tetramethyl-chinondiimin mit überschüssigem N,N-dimethyl-para-phenylendiamin in Abhängigkeit der Ausgangskonzentration an T_{TM}^{2+} (bezüglich t=0 vergleiche Abbildung 61-65) ($[R_{DM}]_o$ = 2,08·10^{-5} M, T = 25°C, pH = 2,89, J = 0,01 M)

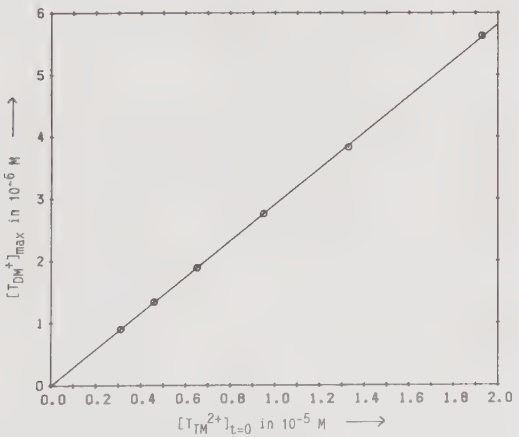


Abb. 24: Maximalkonzentration an T_{DM}^{+} in der Abbildung 23 als Funktion der Ausgangskonzentration an T_{TM}^{2+}

Variiert man die Konzentration des im Überschuß vorliegenden N,N-dimethyl-para-phenylendiamins, bleibt die Höhe des Maximums der T_{DM}^{+}-Kurve davon unbeeinflußt. Die Zeit bis zu seinem Erreichen verändert sich dagegen. Zwischen ihr und der Ausgangskonzentration an R_{DM} besteht umgekehrte Proportionalität (Abbildung 21/22).

Bei dieser Auswertung ist natürlich darauf zu achten, daß die bekannte Totzeit der Strömungsapparatur in Rechnung gestellt wird. Sie ist zur abgelesenen Zeit, die sich auf den Triggerpunkt (Abstoppen der Strömung) bezieht, dazuzuaddieren.

Hält man $[R_{DM}]$ konstant und im Überschuß und verändert die Konzentration des N,N-dimethyl-chinondiimins (Abbildung 23/24), findet man, daß nun das Maximum immer zur selben Zeit erreicht wird. Seine Höhe ist jetzt aber eine lineare Funktion von $[T_{TM}^{2+}]_{t=0}$.

Das Auftreten eines Maximums deutet darauf hin, daß T_{DM}^{+} das Zwischenprodukt einer zweistufigen Reaktionsfolge ist. Aus dem Befund der Experimente der Abbildungen 21 und 22 muß geschlossen werden, daß seine Bildungs- und Zerfallsreaktion beide im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt unter Beteiligung eines Moleküls R_{DM} zu formulieren sind. Es sind ja sowohl Bildungs- als auch Zerfallsgeschwindigkeit direkt proportional zur Startkonzentration an R_{DM}.

Andererseits fordern die Ergebnisse der Variation der Ausgangskonzentration an N,N,N',N'-tetramethyl-chinondiimin T_{TM}^{2+}, daß diese Substanz nur an der Bildung, nicht aber am Zerfall des N,N-dimethyl-chinondiimins T_{DM}^{+} beteiligt ist.

Naheliegend wäre also ein Mechanismus, der aus den Reaktionen (26) und (22) besteht:

$$T_{TM}^{2+} + R_{DM} \underset{k_{-7}}{\overset{k_7}{\rightleftharpoons}} R_{TM} + T_{DM}^{+} + H^{+} \qquad (26)$$

$$R_{DM} + T_{DM}^{+} + H^{+} \underset{k_{-4DM}}{\overset{k_{4DM}}{\rightleftharpoons}} 2\ S_{DM}^{+} \qquad (22)$$

N,N,N',N'-tetramethyl-semichinondiimin S_{TM}^{+} müßte dann durch schnelle Symproportionierung der in (26) gebildeten reduzierten Form R_{TM} mit überschüssigem Ausgangsprodukt entstehen:

$$T_{TM}^{2+} + R_{TM} \underset{k_{-4TM}}{\overset{k_{4TM}}{\rightleftharpoons}} 2\ S_{TM}^{+} \qquad (24)$$

Für N,N-dimethyl-chinondiimin gilt bei diesem Mechanismus unter Vernachlässigung der (langsamen) Disproportionierung von S_{DM}^{+}:

$$d\,[T_{DM}^{+}] / dt = k_7\,[T_{TM}^{2+}]\,[R_{DM}] - k_{4DM}\,[T_{DM}^{+}]\,[R_{DM}] \qquad (37)$$

Da im Konzentrationsmaximum für N,N-dimethyl-chinondiimin eine horizontale Tangente vorliegt, muß dort die linke Seite von Gleichung (37) verschwinden.

Durch Auflösen erhält man:

$$[T_{DM}^{+}]_{Max} = (k_7 / k_{4DM})\,[T_{TM}^{2+}] \qquad (38)$$

Man sieht, daß die Höhe des Maximums beim Vorliegen eines solchen Mechanismus unabhängig von der Konzentration des Reaktionspartners N,N-dimethyl-para-phenylendiamin ist, dagegen direkt proportional $[T_{TM}^{2+}]$.

Für N,N-dimethyl-semichinondiimin, das das Endprodukt der zweistufigen Reaktionsfolge (26) und (22) wäre, ergäbe sich der experimentell beobachtete sigmaoide Kurvenverlauf.

Qualitativ wäre dieser Mechanismus also durchaus in der Lage, die experimentellen Kurvenverläufe zu erklären. Allerdings sprechen schwerwiegende theoretische Gründe, die im Kapitel V. angeführt sind, gegen die Existenz eines Zweielektronenschrittes im betrachteten [illegible].

Durch eine numerische Lösung des dem beschriebenen Reaktionsschema zugeordneten Differentialgleichungssystemes (siehe Seite 22) wurde deshalb geprüft, ob der Mechanismus auch eine quantitative Beschreibung der beobachteten Kinetik zu leisten vermag. Die Geschwindigkeitskonstanten der Symproportionierungen nach (22) und (24) waren bekannt (vergleiche Kapitel III. 2.), k_7 wurde aus der Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion bestimmt.

Es zeigte sich hierbei mit großer Deutlichkeit, daß der einen Zweielektronenschritt beinhaltende Mechanismus im vorliegenden System nicht zutreffend sein kann. Zwar gelingt es, die Meßkurven für die total oxidierten Formen beider Para-phenylendiamine und für N,N-dimethyl-semichinondiimin aus dem Reaktionsschema mit außerordentlich guter Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation zu erhalten. Nach den Berechnungen dürfe jedoch N,N,N',N'-tetramethyl-semichinondiimin S_{TM}^+ während der Meßdauer nur in sehr geringem Maß gebildet werden, wenn ein größerer Überschuß von N,N-dimethyl-para-phenylendiamin im Vergleich zur stöchiometrisch erforderlichen Menge eingesetzt wird. Das steht in krassem Widerspruch zu den Messungen (vergleiche Abbildung 20).

Das Ergebnis dieser Computersimulation läßt sich durch eine quantitative Betrachtung leicht nachvollziehen:

Unter den Meßbedingungen der Abbildung 20 ist $k_{4TMbeob}$ etwa halb so groß wie die aus der Anfangssteigung bestimmte Konstante k_{7beob}. Bei dem halben Umsatz von T_{TM}^{2+} entnimmt man dieser Abbildung mit Hilfe der Stoffbilanzgleichung für die tetraalkylierten Spezies, daß die Konzentration von R_{TM} im System sehr klein ist ($< 5 \cdot 10^{-7}$ M). Es sind aber zu diesem Zeitpunkt noch mindestens $6 \cdot 10^{-6}$ M an R_{DM} vorhanden, so daß sich die Geschwindigkeiten der beiden betrachteten Reaktionen (22) und (24) sogar um mehr als einen Faktor 20 unterscheiden. Die Bildungsgeschwindigkeit von S_{TM}^+ wäre also erheblich kleiner als die Zerfallsgeschwindigkeit von T_{TM}^{2+}, falls der angegebene Mechanismus zuträfe.

Man sieht, daß es ohne die Verwendung eines Überschusses an R_{DM} über die stöchiometrische Menge nicht möglich gewesen wäre, den diskutierten

Reaktionsweg in diesem System so deutlich zu widerlegen.

Die einzige Möglichkeit, sowohl die Befunde der Abbildungen 21 bis 24 als auch das schnelle Entstehen von S_{TM}^+ zu erklären, besteht in der Annahme eines Einelektronenschrittes

$$T_{TM}^{2+} + R_{DM} \underset{k_{-8}}{\overset{k_8}{\rightleftharpoons}} S_{TM}^+ + S_{DM}^+ \qquad (27)$$

und eines nachgelagerten schnelleren Gleichgewichtes:

$$T_{TM}^{2+} + S_{DM}^+ \underset{k_{-6}}{\overset{k_6}{\rightleftharpoons}} S_{TM}^+ + T_{DM}^+ + H^+ \qquad (25)$$

Abbau des N,N-dimethyl-chinondiimins T_{DM}^+ findet auch in diesem Fall durch die Symproportionierung nach (22) statt.

Man sieht, daß bei diesem Mechanismus S_{TM}^+ in genau demselben Maße gebildet wird wie T_{TM}^{2+} verschwindet. Das entspricht den bereits an Abbildung 19/20 gewonnenen Erkenntnissen. Für T_{DM}^+ und S_{DM}^+ werden qualitativ dieselben Kurvenverläufe wie bei dem vorher diskutierten Mechanismus erwartet, falls k_6 groß genug ist.

Auf den ersten Blick mag es vielleicht unvernünftig erscheinen, daß gegenüber dem gleichen Oxidationsmittel (N,N,N',N'-tetramethyl-chinondiimin) S_{DM}^+ schneller reagieren sollte als R_{DM} , wo doch bei letzterem die aus den Gleichgewichtskonstanten (Seite 40) berechenbare Gibbs'sche freie Enthalpie der Reaktion negativer ist. Man muß aber im Auge behalten, daß hier beobachtete Geschwindigkeitskonstanten verglichen werden. Während für N,N-dimethyl-semichinondiimin, wie besprochen, keine Protonierung nachweisbar ist, liegt bei den pH-Werten der Experimente N,N-dimethyl-para-phenylendiamin praktisch nur als RH^+ und teilweise sogar RH_2^{2+} vor. Die tatsachliche Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von T_{TM}^{2+} mit unprotoniertem N,N-dimethyl-para-phenylendiamin liegt, wie wir noch sehen werden, dicht an dem durch die Diffusionskontrolle gegebenen Grenzwert.

Der soeben beschriebene Reaktionsmechanismus wurde wiederum durch Simulation der mit ihm zu erwartenden Kurvenverläufe an einer Großrechenanlage getestet. In diesem Fall ergab sich sehr gute Übereinstimmung zwischen Berechnung und Experiment.

Der Simulation wurde das Reaktionsschema der Abbildung 9 (Seite 38) zugrunde gelegt. Es wurden darin folgende Vernachlässigungen vorgenommen:

- Disproportionierungen wurden nicht berücksichtigt, da man aus den Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen (24), (22), (27) und (28) auf den Seiten 39 und 40 ersehen kann, daß ihre Geschwindigkeitskonstanten k_{-4DM} , k_{-4TM} , k_{-8} und k_{-9} im Verhältnis zu den anderen klein sind.

- Die Zweielektronenübertragung nach Gleichung (26) mit k_7 und k_{-7} entfällt.

Die beiden Konstanten k_4 , sowie k_5 und k_{-5} waren bekannt, k_8 wurde aus der Anfangssteigung der Meßkurve bestimmt. Aus der noch zu besprechenden Untersuchung der Reaktion ausgehend von N,N-dimethyl-chinondiimin und N,N,N',N'-tetramethyl-para-phenylendiamin erhält man den Wert von k_9.

Einzige anzupassende Parameter sind also k_6 und k_{-6} (Reaktion (25)). Da die Gleichgewichtskonstante K_6 aber feststeht, ist lediglich k_6 frei wählbar. Eine Variation dieser Größe hat eine starke Auswirkung auf die Induktionsperiode der Bildung von N,N-dimethyl-semichinondiimin (falls ein Überschuß an R_{DM} vorlag), beeinflußt aber die anderen Kurven verhältnismäßig wenig.

Die Abbildungen 25 und 26 zeigen die Ergebnisse einer solchen Simulation für zwei Experimente, bei denen durch einen Unterschuß beziehungsweise Überschuß an N,N-dimethyl-para-phenylendiamin die besprochenen, typischen Kurvenverläufe auftreten. Die Tatsache, daß die Berechnung für beide Fälle mit denselben Geschwindigkeitskonstanten bei nur einem Freiheitsgrad (k_6) in einem derart komplizierten System so gut gelingt,

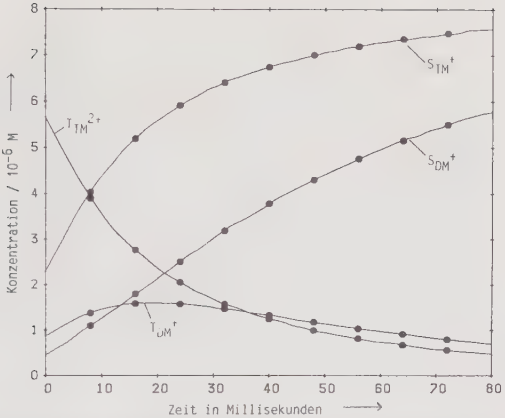


Abb. 25: Experimentelle Konzentrations/Zeitverläufe einer Reaktion zwischen N,N,N',N'-tetramethylchinondiimin und überschüssigem N,N-dimethyl-para-phenylendiamin (Meßbedingungen siehe Tabelle 4) Eingetragenen Punkte: durch digitale Simulation mit den Geschwindigkeitskonstanten und Startkonzentrationen der Tabelle 4 berechnete Konzentrationen

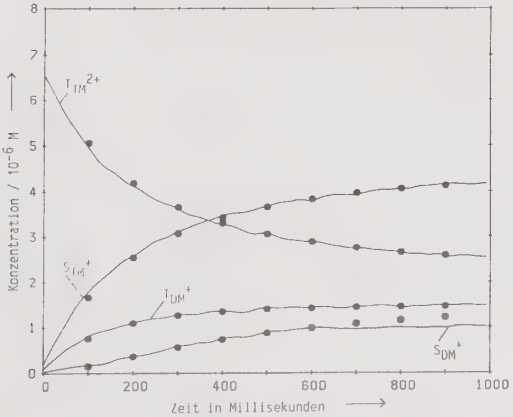


Abb. 26: Experimentelle Konzentrations/Zeitverläufe einer Reaktion zwischen N,N,N',N'-tetramethylchinondiimin und N,N-dimethyl-para-phenylendiamin im Unterschuß (Meßbedingungen siehe Tabelle 4) Eingetragenen Punkte: durch digitale Simulation mit den Geschwindigkeitskonstanten und Startkonzentrationen der Tabelle 4 berechnete Konzentrationen

Tab. 4: Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten (bei T = 25°C, pH = 2,91 und J = 0,01 M) und Ausgangskonzentrationen, die den Simulationen auf der vorangegangenen Seite zugrunde gelegt wurden
Falls nötig, wurden die Konstanten durch Einbeziehung der Protonenkonzentration auf bimolekulare Reaktionen umgerechnet. Die Reaktionen der Abbildung 9, deren Geschwindigkeitskonstanten hier nicht angegeben sind, wurden nicht berücksichtigt.

Reaktion	Geschwindigkeitskonstante	Wert in $M^{-1}s^{-1}$
$TH_{DM}^{2+} + R_{DM}$	k_{4DM}	$3,5 \cdot 10^5$
$T_{TM}^{2+} + R_{TM}$	k_{4TM}	$2,7 \cdot 10^5$
$S_{DM}^{+} + R_{TM}$	k_5	$1,4 \cdot 10^5$
$S_{TM}^{+} + R_{DM}$	k_{-5}	$3,2 \cdot 10^3$
$T_{TM}^{2+} + S_{DM}^{+}$	k_6	$5,0 \cdot 10^7$
$TH_{DM}^{2+} + S_{TM}^{+}$	k_{-6}	$2,6 \cdot 10^7$
$T_{TM}^{2+} + R_{DM}$	k_8	$6,0 \cdot 10^5$
$TH_{DM}^{2+} + R_{TM}$	k_9	$5,0 \cdot 10^5$

Die Startbruttokonzentrationen beziehen sich auf den Zeitpunkt des Abstoppens der Strömung (t=0 in den Abbildungen)

Spezies	c(t=0) in Abbildung 25	c(t=0) in Abbildung 26
R_{TM}	$1,63 \cdot 10^{-6}$ M	$5,08 \cdot 10^{-8}$ M
S_{TM}^{+}	$2,28 \cdot 10^{-6}$ M	$1,94 \cdot 10^{-7}$ M
T_{TM}^{2+}	$5,64 \cdot 10^{-6}$ M	$6,57 \cdot 10^{-6}$ M
R_{DM}	$4,67 \cdot 10^{-5}$ M	$2,85 \cdot 10^{-6}$ M
S_{DM}^{+}	$4,26 \cdot 10^{-7}$ M	$2,65 \cdot 10^{-8}$ M
T_{DM}^{+}	$8,56 \cdot 10^{-7}$ M	$9,75 \cdot 10^{-8}$ M

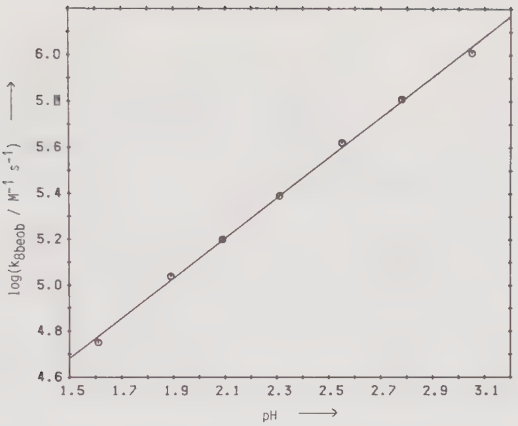


Abb. 27: Logarithmus der beobachteten Geschwindigkeitskonstante k_{8beob} (siehe Abb. 9) als Funktion des pH-Wertes (T = 25°C, J = 0,1 M)

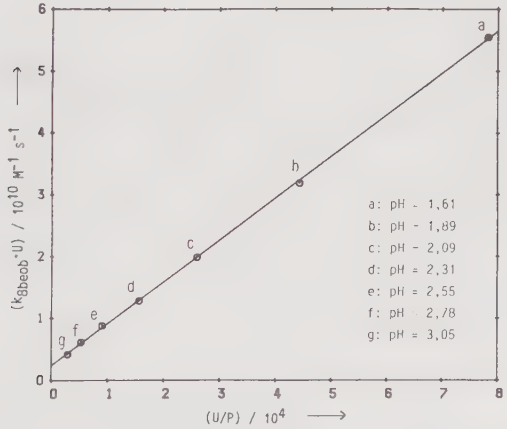


Abb. 28: Auftragung von $k_{8beob}U$ gegen $U/P(U = 1 + K_1[H^+] + K_1K_2[H^+]^2$, $P = 1 + K_2[H^+] + 1/K_1[H^+])$ zur Ermittlung von k_{8u} und k_{8p} analog Gleichung (31) (T = 25°C, J = 0,1 M)

zeigt, daß der vorgeschlagene Mechanismus - soweit ein solcher Beweis überhaupt möglich ist - der richtige ist.

Zur Bestimmung der reagierenden Form des N,N-dimethyl-para-phenylendiamins wurde eine pH-Variation durchgeführt. In der Abbildung 27 ist der Logarithmus der beobachteten Geschwindigkeitskonstanten k_{8beob} als Funktion des pH-Wertes gezeichnet.

Aus dieser Auftragung geht hervor, daß eine Beteiligung der protonierten Form an der Reaktion vorhanden sein muß. Andererseits sollte, wie schon an anderer Stelle besprochen, als Steigung der resultierenden Geraden im pH-Bereich kleiner 2,6 (pK_2 des N,N-dimethyl-para-phenylendiamins bei der Ionenstärke des Experimentes) ein Wert von 2 gefunden werden.

Auch hier ist somit k_{8beob} als zusammengesetzte Geschwindigkeitskonstante auszudrücken. Wie auf Seite 44 geschildert, liefert also die Auftragung von $k_{8beob} \cdot U$ gegen U/P die tatsächlichen Geschwindigkeitskonstanten k_{8u} und k_{8p} der Reaktion mit der unprotonierten respektive protonierten Form des N,N-dimethyl-para-phenylendiamins als Achsenabschnitt und Steigung.

Diese Auftragung wurde in der Abbildung 28 vorgenommen. Man sieht, daß die unprotonierte Form mit $k_{8u} = 2{,}4 \cdot 10^9$ l mol^{-1} s^{-1} fast diffusionskontrolliert reagiert. Dagegen ist k_{8p} mit $6{,}8 \cdot 10^5$ l mol^{-1} s^{-1} wesentlich langsamer. Es sei noch darauf hingewiesen, daß sich der letzte Wert auf die Ionenstärke des Experimentes bezieht und noch auf J = 0 mol/l umgerechnet werden muß. Damit ergibt sich dann, daß die protonierte Form etwa um den Faktor 10^4 langsamer reagiert als die unprotonierte.

III. 3. 3. 2. Reaktion zwischen T_{DM}^+ und R_{TM}

Zur Bestimmung von k_9 (siehe Abbildung 9, Seite 38) wurde die Reaktion ausgehend von N,N-dimethylchinondiimin und N,N,N',N'-tetramethyl-para-

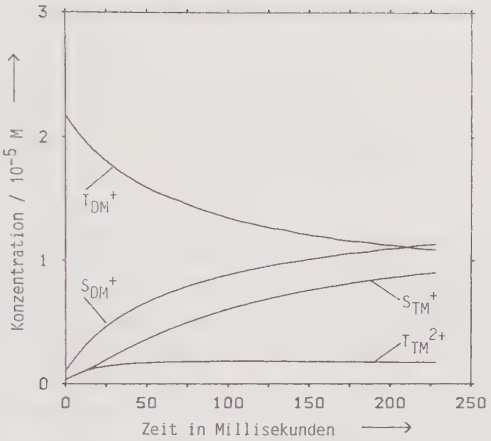


Abb. 29: Typische Konzentrationsverläufe bei der Reaktion von N,N-dimethyl-chinondiimin (hergestellt aus R_{DM} und J_2 im Verhältnis 1:1 bei pH ~ 7) mit N,N,N',N'-tetramethyl-paraphenylendiamin im Unterschuß (bezüglich t=0 vergleiche Abbildung 61-65) ($[T_{DM}^+]_o$ = $2{,}28 \cdot 10^{-5}$ M, $[R_{TM}]_o$ = $1{,}24 \cdot 10^{-5}$ M, T = 25°C, pH = 2,90, J = 0,03 M)

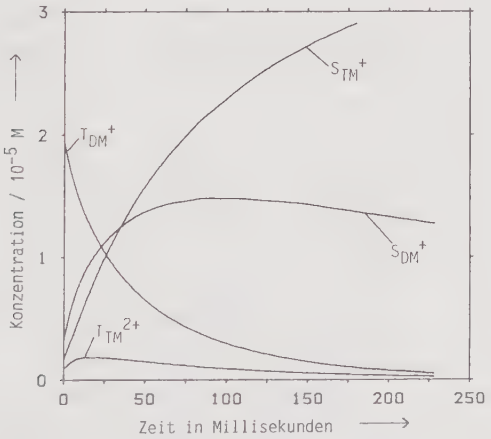


Abb. 30: Typische Konzentrationsverläufe bei der Reaktion von N,N-dimethyl-chinondiimin (hergestellt aus R_{DM} und J_2 im Verhältnis 1:1 bei pH ~ 7) mit N,N,N',N'-tetramethyl-paraphenylendiamin im Überschuß (bezüglich t=0 vergleiche Abbildung 61-65) ($[T_{DM}^+]_o$ = $2{,}28 \cdot 10^{-5}$ M, $[R_{TM}]_o$ = $4{,}96 \cdot 10^{-5}$ M, T = 25°C, pH = 2,90, J = 0,03 M)

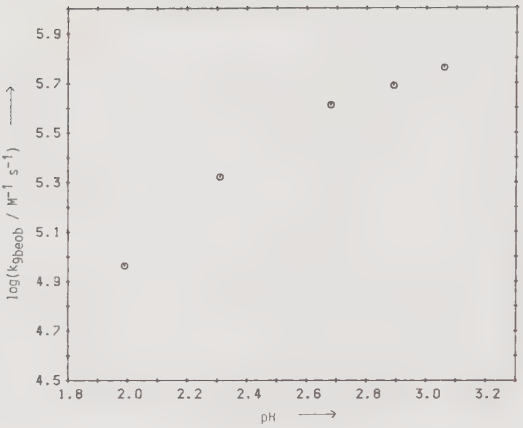


Abb. 31: Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante k_{9beob} (siehe Abbildung 9) in Abhängigkeit vom pH (T = 25°C, J = 0,03 M)

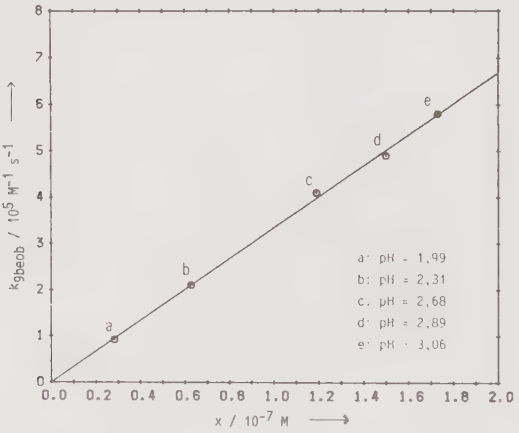


Abb. 32: Geschwindigkeitskonstante k_{9beob} (siehe Abbildung 9) als Funktion des Termes $x = [H^+] / (1 + K_6[H^+])(1 + K_1[H^+] + K_1K_2[H^+]^2)$ zur Ermittlung des pH-unabhängigen Anteiles
(T = 25°C, J = 0,03 M)

phenylendiamin untersucht. Typische Kurvenverläufe bei Unter- und Überschuß der reduzierten Form sind in den Abbildungen 29 und 30 gezeigt.

Hier findet man in Analogie zu den Abbildungen 19/20, daß zumindest am Anfang der Reaktion Verschwinden von T_{DM}^+ und Bildung von S_{DM}^+ gleich schnell sind. Bei einem Überschuß an R_{TM} durchläuft die Konzentrations-Zeitkurve für T_{TM}^{2+} ein Maximum und am linken Rand der Abbildung 29 erkennt man andeutungsweise den sigmaoiden Kurvenverlauf für S_{TM}^+. Insgesamt sind die Effekte hier jedoch weniger ausgeprägt als in den Untersuchungen des letzten Abschnittes.

Unter Zugrundelegung des im letzten Abschnitt gefundenen Mechanismus konnten die Meßkurven auch hier durch näherungsweise Lösung des Differentialgleichungssystemes in guter Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment simuliert werden.

Die pH-Anhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_9 wurde ermittelt und ist in der Abbildung 31 im logarithmischen Maßstab als Funktion des pH-Wertes aufgetragen.

Folgende Reaktionsmöglichkeiten wären denkbar:

1) der Bruttogleichung entsprechender Dreierstoß

$$T_{DM}^+ + H^+ + R_{TM} \underset{k_{-9a}}{\overset{k_{9a}}{\rightleftharpoons}} S_{DM}^+ + S_{TM}^+ \qquad (39)$$

2) Reaktion einer protonierten mit einer unprotonierten Spezies

$$TH_{DM}^{2+} + R_{TM} \underset{k_{-9b}}{\overset{k_{9b}}{\rightleftharpoons}} S_{DM}^+ + S_{TM}^+ \qquad (40)$$

$$T_{DM}^+ + RH_{TM}^+ \underset{k_{-9c}}{\overset{k_{9c}}{\rightleftharpoons}} S_{DM}^+ + S_{TM}^+ \qquad (41)$$

3) Reaktion zweier protonierter Spezies (vergleiche k_8)

$$TH_{DM}^{2+} + RH_{TM}^{+} \underset{k_{-9d}}{\overset{k_{9d}}{\rightleftharpoons}} S_{DM}^{+} + S_{TM}^{+} + H^{+} \qquad (42)$$

Es soll nun untersucht werden, wie die Geschwindigkeiten dieser vier Reaktionen durch den pH-Wert beeinflußt werden. Vom pH-Wert unabhängige Geschwindigkeitskonstanten sind in der folgenden Diskussion mit dem Index "0" gekennzeichnet, solche, die sich auf Bruttokonzentrationen beziehen, durch einen Apostroph.

Für $k_{9a'}$ ergibt sich durch Hineinrechnen der pH-abhängigen Konzentrationen der Reaktionspartner und damit Umwandlung in eine Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung:

$$k_{9a'} = k_{9a0} \cdot [H^+] / (1 + K_6[H^+])(1 + K_4[H^+] + K_4K_5[H^+]^2) \qquad (43)$$

Für $k_{9b'}$ erhält man:

$$k_{9b'} = k_{9b0} / (1 + 1/K_6[H^+])(1 + K_4[H^+] + K_4K_5[H^+]^2) \qquad (44)$$

$k_{9c'}$ ist zu formulieren als:

$$k_{9c'} = k_{9c0} / (1 + K_6[H^+])(1 + K_5[H^+] + 1/K_4[H^+]) \qquad (45)$$

Für $k_{9d'}$ hat man anzusetzen:

$$k_{9d'} = k_{9d0} / (1 + 1/K_6[H^+])(1 + K_5[H^+] + 1/K_4[H^+]) \qquad (46)$$

Durch Erweitern von Zähler und Nenner der rechten Seiten von (44) bis (46) mit $K_6[H^+]$, $K_4[H^+]$, beziehungsweise $K_4K_6[H^+]^2$ gehen diese Gleichungen über in:

$$k_{9a'} = k_{9a0} \cdot x \qquad (47a)$$

$$k_{9b'} = k_{9b0} \cdot K_6 \cdot x \qquad (47b)$$

$$k_{9c'} = k_{9c0} \cdot K_4 \cdot x \qquad (47c)$$

$$k_{9d'} = k_{9d0} \cdot K_4 \cdot K_6 \cdot [H^+] \cdot x \qquad (47d)$$

mit

$$x = [H^+] / (1 + K_6[H^+])(1 + K_4[H^+] + K_4K_5[H^+]^2) \qquad (48)$$

Durch eine pH-Variation kann also zwischen den ersten drei Mechanismen überhaupt nicht unterschieden werden. Lediglich der letzte zeigt eine andere pH-Abhängigkeit.

Eine Auftragung von k_{9beob} als Funktion des Ausdruckes x nach (48) sollte also nur dann eine Gerade darstellen, falls im untersuchten pH-Bereich Reaktion (42) wesentlich langsamer als die anderen ist. Wie Abbildung 32 zeigt, liegt dieser Fall hier vor.

Der nicht nachweisbare Beitrag von Reaktion (42) zur Gesamtgeschwindigkeit läßt sich leicht begründen. Es ist zu erwarten, daß k_{9d0} für die Reaktion beider protonierter Formen miteinander nach (42) deutlich kleiner ist als k_{9c0} der Reaktion zwischen N,N-dimethylchinondiimin und RH_{TM}^+ entsprechend Gleichung (41). Im ersten Fall muß nämlich zusätzlich zu der Elektronenübertragung noch ein Proton abgespalten werden. Bei den Reaktionen des N,N,N',N'-tetramethylchinondiimin (Symproportionierung (21a und 21b) sowie der Reaktion mit N,N-dimethyl-para-phenylendiamin) bedingte das beispielsweise eine Verringerung der Geschwindigkeitskonstante um den Faktor 10^4 bis 10^5. Selbst wenn das Verhältnis zwischen k_{9c0} und k_{9d0} nur 10^3 beträgt, hat $K_6 \cdot [H^+] \cdot k_{9d0}$ sogar bei pH 0 lediglich 10% des Wertes von k_{9c0}.

Aus der Steigung der Geraden in der Abbildung 30 gewinnt man eine pH-unabhängige Geschwindigkeitskonstante (dritter Ordnung) $k_{9/0}$, die freilich nach dem Gesagten keine Rückschlüsse auf den tatsächlichen Reaktionsweg ziehen läßt. Ihr Wert wird zu $3{,}3 \cdot 10^{12}$ l^2 mol^{-2} s^{-1} bestimmt.

Dieser hohe Wert schließt aus, daß allein eine Reaktion von protoniertem N,N-dimethyl-chinondiimin mit unprotoniertem N,N,N',N'-tetramethyl-paraphenylendiamin nach (40) vorliegt. Selbst wenn k_{9b0} den durch Diffusionskontrolle gegebenen Maximalwert besäße, würde $k_{9b} \cdot K_6$ nämlich nur etwa zehn Prozent von $k_{9/0}$ betragen.

Nachdem Dreierstöße eine wesentlich geringere Wahrscheinlichkeit haben als Zweierstöße, ist sicher, daß auch der Beitrag von k_{9a} (39) zur beobachteten Kinetik nicht sehr groß ist.

Es erscheint aus diesen Gründen plausibel, daß die untersuchte Umsetzung von T_{DM} mit R_{TM} im wesentlichen als Reaktion zwischen N,N-dimethyl-chinondiimin und protoniertem N,N,N',N'-tetramethyl-paraphenylendiamin zu formulieren ist.

Auch die Ionenstärkeabhängigkeit von $k_{9/0}$ eignet sich nicht dazu, die Geschwindigkeitskonstanten k_{9a} bis k_{9c} zu separieren.

Ein Dreierstoß - Gleichung (39) - und ein schnelles vorgelagertes Gleichgewicht zweier der Partner mit nachfolgender bimolekularer Reaktion wie in (40) und (41) weisen immer die gleiche Ionenstärkeabhängigkeit der beobachteten Geschwindigkeitskonstante auf, wie hier kurz gezeigt werden soll.

Für den Fall eines Dreierstoßes der Reaktionspartner A, B und C mit den Ladungszahlen a+, b+ und c+ (wobei a, b und c auch negativ oder 0 sein dürfen)

$$A^{a+} + B^{b+} + C^{c+} \xrightarrow{k_x} D^{(a+ + b+ + c+)} \qquad (49)$$

hängt nach der Theorie des Übergangszustandes /51/ die Geschwindigkeitskonstante k_x bei einer bestimmten Ionenstärke J folgendermaßen von den Aktivitätskoeffizienten der Stoffe A bis D ab:

$$k_{x\,(J\neq 0)} = k_{x\,(J=0)} \, f(a+)\, f(b+)\, f(c+) \,/\, f(a+ + b+ + c+) \qquad (50)$$

Stehen A und B in einem vorgelagerten Gleichgewicht mit einem Zwischenprodukt E, das in Wirklichkeit mit C reagiert:

$$A^{a+} + B^{b+} \underset{}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} E^{(a+ + b+)} \qquad (51)$$

$$E^{(a+ + b+)} + C^{c+} \xrightarrow{k_y} D^{(a+ + b+ + c+)} \qquad (52)$$

so ist die beobachtete Geschwindigkeitskonstante gegeben durch $K \cdot k_y$. Beide sind aber ionenstärkeabhängig:

$$K_{(J\neq 0)} = K_{(J=0)}\, f(a+)\, f(b+) \,/\, f(a+ + b+) \qquad (53)$$

$$k_{y\,(J\neq 0)} = k_{y\,(J=0)}\, f(a+ + b+)\, f(c+) \,/\, f(a+ + b+ + c+) \qquad (54)$$

Man sieht unmittelbar, daß im Produkt aus (53) und (54) der Term $f(a+ + b+)$ gekürzt werden kann, womit als ionenstärkeabhängige Glieder die gleichen wie in (50) verbleiben.

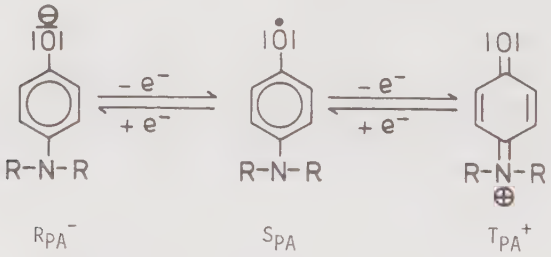
Eine unterschiedliche Abhängigkeit von der Ionenstärke müßte lediglich für die Reaktion (46) auftreten, da hier die Ladung des aktivierten Komplexes eine andere als in den ersten drei Fällen ist. Diese Reaktion liefert aber, wie wir gesehen haben, nur einen vernachlässigbaren Beitrag zur beobachteten Kinetik.

IV. Untersuchung des gekreuzten Redoxsystemes aus N,N-diethyl-para-aminophenol und Hydrochinon

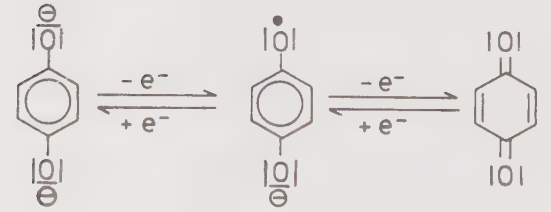
IV. 1. Auftretende Verbindungen

Auch in diesem System sollen die auftretenden Verbindungen kurz charakterisiert werden. Die Bezeichnungen R, S, T für die verschiedenen Oxidationsstufen werden beibehalten. Derivate des N,N-diethyl-para-aminophenols tragen den Index PA, die des Hydrochinons den Index HQ.

Oxidation überführt die reduzierten Formen wieder über eine radikalische Zwischenstufe (Semichinonmonoimin beziehungsweise Semichinon) in die Spezies T (Chinonmonoimin, Chinon). (R = Ethyl)



R_{PA}^- S_{PA} T_{PA}^+ (55a)



R_{HQ}^{2-} S_{HQ}^- T_{HQ} (55b)

Zur Vereinheitlichung - da beiden Systemen prinzipiell dasselbe Reaktionsschema zugrunde liegt - erhalten die Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten in diesem System dieselbe Nummerierung wie die ihnen entsprechenden Größen des Kapitels III. Im folgenden beziehen sich wieder - falls nicht anders angegeben - sämtliche Konstanten immer auf 25°C.

Im Unterschied zum System des Kapitels III. sind hier zusätzlich zu den reduzierten Spezies zwar die S_i, aber nicht die total oxidierten Formen protonierbar. Die vorliegenden Gleichgewichte sind zusammen mit den Zahlenwerten der einzelnen Protonierungskonstanten in der Tabelle 5 auf der nächsten Seite zusammengestellt.

Während T_{HQ} gegenüber dem Lösungsmittel Wasser stabil ist, wird T_{PA}^+ durch Deaminierung zerstört. Beim in den Experimenten dieses Abschnittes verwendeten pH-Wert von 7 ist die Halbwertszeit dieser Reaktion nur etwa drei Sekunden. Da aber die Halbwertszeiten des Verschwindens von T_{PA}^+ durch Reaktion mit R_{HQ}^{2-} in den folgenden Untersuchungen höchstens 200 Millisekunden betrugen, kann der Einfluß der Deaminierung auf die beobachtete Kinetik hier vernachlässigt werden.

IV. 2. Potential/pH - Diagramme

In den Abbildungen 33 und 34 auf der übernächsten Seite sind die Standardredoxpotentiale als Funktion des pH-Wertes für das untersuchte System gezeigt.

IV. 3. Symproportionierungsreaktionen in den Teilsystemen

Die Symproportionierungsreaktion im Hydrochinon/Chinonsystem wurde mit Relaxationsverfahren gründlich untersucht /17/. Es liegt eine Parallelreaktion von T_{HQ} mit den drei unterschiedlich protonierten

Tab. 5: Protonierungsreaktionen und ihre Gleichgewichtskonstanten (in l/mol) im System N,N-diethyl-para-aminophenol/Hydrochinon /30/

$$R_{PA}^- + H^+ \rightleftharpoons RH_{PA} \qquad (56)$$

$$K_{1PA} = [RH_{PA}] / [R_{PA}^-]\,[H^+] \qquad (56a)$$

$$RH_{PA} + H^+ \rightleftharpoons RH_{2\,PA}^+ \qquad (57)$$

$$K_{2PA} = [RH_{2\,PA}^+] / [RH_{PA}]\,[H^+] \qquad (57a)$$

$$R_{HQ}^{2-} + H^+ \rightleftharpoons RH_{HQ}^- \qquad (58)$$

$$K_{1HQ} = [RH_{HQ}^-] / [R_{HQ}^{2-}]\,[H^+] \qquad (58a)$$

$$RH_{HQ}^- + H^+ \rightleftharpoons RH_{2\,HQ} \qquad (59)$$

$$K_{2HQ} = [RH_{2\,HQ}] / [RH_{HQ}^-]\,[H^+] \qquad (59a)$$

$$S_{PA} + H^+ \rightleftharpoons SH_{PA}^+ \qquad (60)$$

$$K_{0PA} = [SH_{PA}^+] / [S_{PA}]\,[H^+] \qquad (60a)$$

$$S_{HQ}^- + H^+ \rightleftharpoons SH_{HQ} \qquad (61)$$

$$K_{0HQ} = [SH_{HQ}] / [S_{HQ}^-]\,[H^+] \qquad (61a)$$

K_{0PA}	K_{0HQ}	K_{1PA}	K_{1HQ}	K_{2PA}	K_{2HQ}
$1{,}0\cdot10^5$	$1{,}0\cdot10^4$	$2{,}5\cdot10^{10}$	$2{,}5\cdot10^{11}$	$2{,}0\cdot10^7$	$7{,}1\cdot10^9$

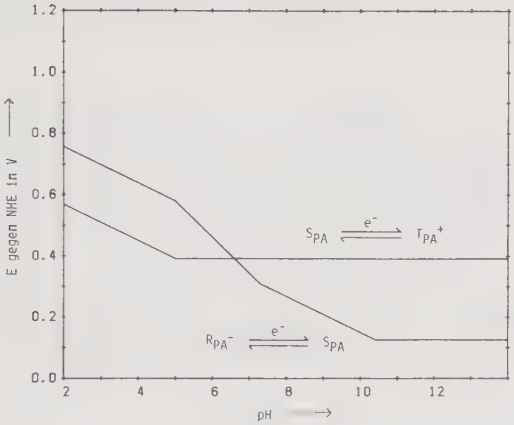


Abb. 33: Standardredoxpotentiale als Funktion des pH-Wertes für N,N-diethyl-para-aminophenol /16,30,46,100/

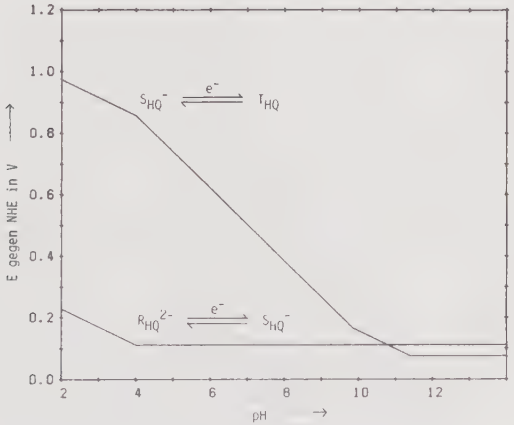


Abb. 34: Standardredoxpotentiale als Funktion des pH-Wertes für Hydrochinon /17,30,46,96-99/

...ungen von Hydrochinon und Tabelle 6 faßt diese Reaktionen mit ihren Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten zusammen.

Tab. 6: Reaktionswege der Symproportionierung im System Dihydroxybenzochinon mit ihren Gleichgewichtskonstanten (dimensionslos) und Geschwindigkeitskonstanten (in l mol^{-1} s^{-1}) /17/

$$T_{HQ} + R_{HQ}^{2-} \underset{k_{-6a}}{\overset{k_{6a}}{\rightleftharpoons}} S_{HQ}^{-} + S_{HQ}^{-} \qquad (62)$$

$$T_{HQ} + S_{HQ}^{-} \underset{k_{-6b}}{\overset{k_{6b}}{\rightleftharpoons}} S_{HQ}^{-} + SH_{HQ} \qquad (63)$$

$$T_{HQ} + SH_{HQ} \underset{k_{-6c}}{\overset{k_{6c}}{\rightleftharpoons}} SH_{HQ} + SH_{HQ} \qquad (64)$$

k_{6a}	k_{-6a} (11°C)	k_{6b}	k_{-6b}	k_{6c}	k_{-6c}
$2.6 \cdot 10^8$	$7 \cdot 10^7$	$7 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^9$	3.5	10^9

k_{6aHQ} (25°C)	k_{6b}	k_{6c}
4.7	$7 \cdot 10^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{-9}$

Die Gleichgewichtskonstante K_{4PA} der Symproportionierung des N,N-diethyl-chinonmonoimins mit seiner reduzierten Form nach

$$T_{PA}^{+} + R_{PA}^{-} \rightleftharpoons 2\ S_{PA} \qquad (61)$$

$$K_{4PA} = [S_{PA}]^2 / [T_{PA}^{+}]\,[R_{PA}^{-}] \qquad (61a)$$

besitzt den Wert $3{,}1 \cdot 10^4$ /30/.

Die Kinetik dieser Reaktion wurde im pH-Bereich von 6 bis 7,2 untersucht /30/. Trägt man den Logarithmus der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen den pH-Wert auf, so resultiert hier eine Gerade mit der Steigung 1. Bei pH 7,1 wurde für $k_{4PAbeob}$ ein Wert von $3{,}8 \cdot 10^6$ $l\ mol^{-1}\ s^{-1}$ ermittelt.

IV. 4. Thermodynamik der möglichen Elektronenübertragungsreaktionen im gekreuzten Redoxsystem

Das allgemeine Reaktionsschema des untersuchten Systems unterscheidet sich nur wenig von dem des Kapitels III. Aus Gründen der Übersicht wird es hier trotzdem in der Abbildung 35 auf der nächsten Seite angegeben.

Auch hier sind nur drei der Gleichgewichtskonstanten voneinander unabhängig. Als Basissatz wurden wieder die beiden Konstanten der Symproportionierungen und K_5 gewählt. Letztere wurde dabei aus den Potentialen (siehe Abbildungen 33 und 34) berechnet.

Basissatz und abgeleitete Gleichgewichtskonstanten sind in den Abbildungen 36 und 37 auf den folgenden Seiten angegeben.

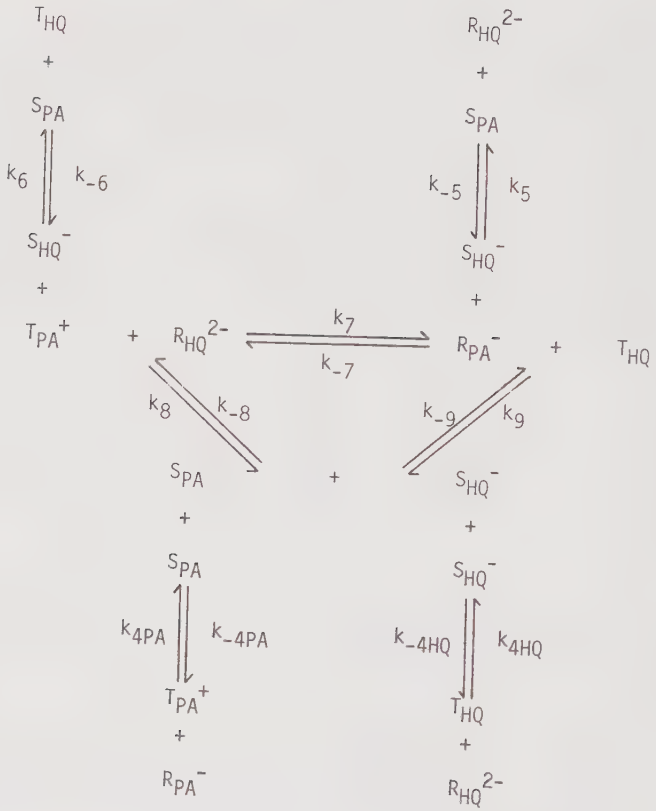


Abb. 35: Schema zur Illustration möglicher Elektronenübertragungsreaktionen (außer Selbstaustauschvorgängen) in dem gekreuzten Redoxsystem aus N,N-diethyl-para-aminophenol und Hydrochinon. Der tatsächlich vorliegende Mechanismus der einzelnen Vorgänge kann dem Diagramm nicht entnommen werden.

$$R_{PA}^- + T_{PA}^+ \rightleftharpoons 2\ S_{PA} \qquad (61)$$

$$K_{4PA} = [S_{PA}]^2 / [R_{PA}^-]\,[T_{PA}^+] \qquad (61a)$$

$$K_{4PA} = 3{,}1 \cdot 10^4 \qquad (61b)$$

$$R_{HQ}^{2-} + T_{HQ} \rightleftharpoons 2\ S_{HQ}^- \qquad (62)$$

$$K_{4aHQ} = [S_{HQ}^-]^2 / [R_{HQ}^{2-}]\,[T_{HQ}] \qquad (62a)$$

$$K_{4aHQ} = 4{,}7 \qquad (62b)$$

$$S_{HQ}^- + R_{PA}^- \rightleftharpoons R_{HQ}^{2-} + S_{PA} \qquad (65)$$

$$K_5 = [R_{HQ}^{2-}]\,[S_{PA}] / [S_{HQ}^-]\,[R_{PA}^-] \qquad (65a)$$

$$K_5 = 0{,}14 \qquad (65b)$$

Abb. 36: Basissatz zur Beschreibung der Thermodynamik von Elektronenübertragungsreaktionen im System N,N-diethyl-para-aminophenol-Hydrochinon

$$T_{PA}^{+} + S_{HQ}^{-} \rightleftharpoons S_{PA} + T_{HQ} \qquad (66)$$

$$K_6 = [S_{PA}]\,[T_{HQ}] \,/\, [T_{PA}^{+}]\,[S_{HQ}^{-}] \qquad (66a)$$

$$K_6 = K_{4PA} \,/\, K_{4aHQ}\, K_5 = 4{,}7 \cdot 10^{4} \qquad (66b)$$

$$T_{PA}^{+} + R_{HQ}^{2-} \rightleftharpoons R_{PA}^{-} + T_{HQ} \qquad (67)$$

$$K_7 = [R_{PA}^{-}]\,[T_{HQ}] \,/\, [T_{PA}^{+}]\,[R_{HQ}^{2-}] \qquad (67a)$$

$$K_7 = K_6 \,/\, K_5 = 3{,}4 \cdot 10^{5} \qquad (67b)$$

$$T_{PA}^{+} + R_{HQ}^{2-} \rightleftharpoons S_{PA} + S_{HQ}^{-} \qquad (68)$$

$$K_8 = [S_{PA}]\,[S_{HQ}^{-}] \,/\, [T_{PA}^{+}]\,[R_{HQ}^{2-}] \qquad (68a)$$

$$K_8 = K_{4PA} \,/\, K_5 = 2{,}2 \cdot 10^{5} \qquad (68b)$$

$$T_{HQ} + R_{PA}^{-} \rightleftharpoons S_{HQ}^{-} + S_{PA} \qquad (69)$$

$$K_9 = [S_{HQ}^{-}]\,[S_{PA}] \,/\, [T_{HQ}]\,[R_{PA}^{-}] \qquad (69a)$$

$$K_9 = K_{4aHQ}\, K_5 = 0{,}66 \qquad (69b)$$

Abb. 37: Aus dem Basissatz abgeleitete Gleichgewichtskonstanten für Elektronenübertragungsreaktionen im System N,N-diethyl-para-aminophenol/Hydrochinon

IV. 5. Kinetische Untersuchungen der Elektronenübertragung zwischen N,N-diethyl-chinonmonoimin und Hydrochinon

In /30/ wurde behauptet, daß bei pH 7 N,N-diethyl-chinonmonoimin mit Hydrochinon im Lösungsmittelkäfig zwei Elektronen austauscht:

$$T_{PA}^{+} + R_{HQ}^{2-} \underset{k_{-6}}{\overset{k_6}{\rightleftharpoons}} R_{PA}^{-} + T_{HQ} \qquad (66)$$

Der im letzten Kapitel für das System N,N,N',N'-tetramethyl-para-phenylendiamin/N,N-dimethyl-para-phenylendiamin gefundene Mechanismus wurde in der Arbeit /30/ überhaupt nicht in Betracht gezogen. Des weiteren wurden, wie bereits erwähnt, die Reaktionspartner dort nur im Verhältnis 1:1 umgesetzt. Wir haben aber im vorangegangenen Abschnitt gesehen, daß gerade durch Überschuß einer der beiden Ausgangskomponenten der tatsächliche Reaktionsverlauf deutlich wird. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit diese Reaktion bei dem angegebenen pH-Wert ein zweites Mal untersucht.

Die Abbildungen 38 und 39 auf der nächsten Seite zeigen typische Konzentrationsverläufe verschiedener Formen der Reaktionspartner, falls man einen Unterschuß beziehungsweise einen Überschuß von R_{HQ}^{2-} gegenüber T_{PA}^{+} einsetzt.

$[S_{HQ}^{-}]$ bleibt immer extrem klein. Aus diesem Grund wurden die Konzentrations/Zeitkurven dieser Spezies in den Abbildungen nicht eingezeichnet. Für $[T_{PA}^{+}]$ und $[T_{HQ}]$ erhält man monoton fallende beziehungsweise steigende Graphen, während $[S_{PA}]$ ein Maximum durchläuft, falls mit einem Überschuß an Hydrochinon gearbeitet wird. Zu Beginn der Reaktion sind die Steigungen der Kurven von $[T_{PA}^{+}]$ und $[S_{PA}]$ betragsmäßig praktisch gleich, unterscheiden sich aber im Vorzeichen.

Es ist interessant, die Abbildungen 20 auf der Seite 53 und 39 auf der nächsten Seite zu vergleichen. Da man dort von T_{TM}^{2+} und R_{DM} und hier von T_{PA}^{+} und R_{HQ}^{2-} ausgeht, entsprechen diese Formen einander. Des

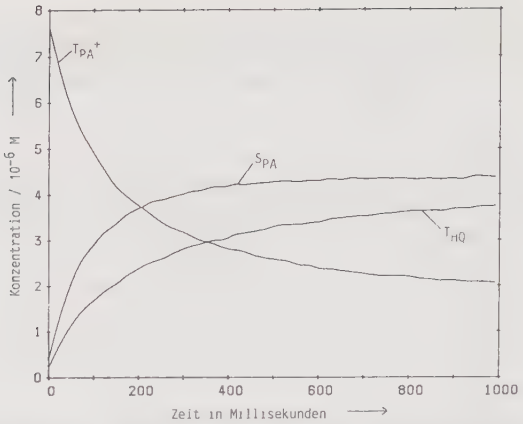


Abb. 38: Typische Konzentrationsverläufe bei der Reaktion von N,N-diethyl-chinonmonoimin mit Hydrochinon, falls ein Unterschuß der zweiten Komponente eingesetzt wird (bezüglich t=0 vergleiche Abbildung 61-65, $[T_{PA}^+]_o = 7{,}95 \cdot 10^{-6}$ M, $[R_{HQ}^{2-}]_o = 4{,}03 \cdot 10^{-6}$ M, T = 25°C, pH = 7,03, J = 0,1 M)

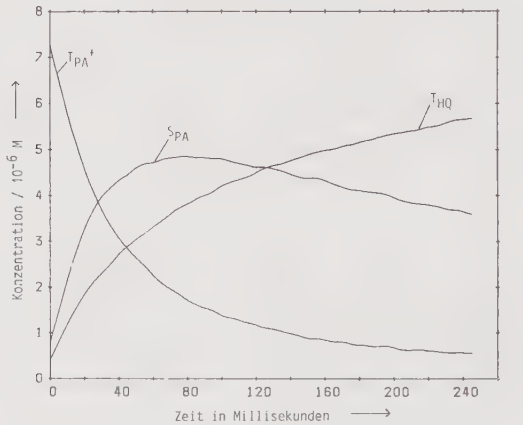


Abb. 39: Typische Konzentrationsverläufe bei der Reaktion von N,N-diethyl-chinonmonoimin mit Hydrochinon, falls ein Überschuß der zweiten Komponente eingesetzt wird (bezüglich t=0 vergleiche Abbildung 61-65, $[T_{PA}^+]_o = 7{,}95 \cdot 10^{-6}$ M, $[R_{HQ}^{2-}]_o = 1{,}61 \cdot 10^{-5}$ M, T = 25°C, pH = 7,03, J = 0,1 M)

weiteren sind S_{TM}^+ und S_{PA}, sowie S_{DM}^+ und S_{HQ}^- korrespondierende Substanzen. Herausragende Unterschiede in den Konzentrationsverläufen - unter der Bedingung, daß ein Überschuß der reduzierten Ausgangsspezies vorliegt - sind:

1) S_{HQ}^- wird gegenüber S_{DM}^+ nur in vernachlässigbarer Menge gebildet.
2) $[T_{HQ}]$ durchläuft kein Maximum, wohl aber $[T_{DM}^+]$.
3) $[S_{PA}]$ sinkt nach Erreichen einer Maximalkonzentration wieder langsam ab; dagegen ist die Konzentrations/Zeitkurve für S_{TM}^+ ein monoton steigender Graph.

Die Beobachtungen 1) und 2) haben die gleiche Ursache. Im Unterschied zu dem relativ stabilen S_{DM}^+, dessen Symproportionierung aus R_{DM} und T_{DM}^+ thermodynamisch favorisiert ist, ist S_{HQ}^- ein unbeständigeres Radikal. Seine Disproportionierung bei dem pH-Wert der Experimente (pH ≈ 7) ist sehr schnell ($k_{-4beob\ HQ} \approx 10^8\ M^{-1}\ s^{-1}$, vergleiche Tabelle 6).

Der Befund 3) ist durch eine Reaktion von S_{PA} mit R_{HQ}^{2-} unter Bildung von R_{PA}^- und S_{HQ}^- (welches natürlich schnell weiterreagiert) zu erklären. Die Abbildungen 40 und 41 auf der nächsten Seite zeigen nämlich deutlich, daß sich bei einer Variation der Ausgangskonzentration an Hydrochinon die Maximalkonzentration an S_{PA} praktisch nicht verändert, wohl aber die Zeit bis zu ihrem Erreichen. $[T_{PA}^+]_{t=0}$ beeinflußt dagegen die Höhe des Maximums, es tritt aber immer zur selben Zeit auf.

Der Grund für das Auftretens eines Maximums ist somit in beiden Systemen derselbe, nur daß im letzten Kapitel die Symproportionierung der dialkylierten Komponenten, hier aber die Elektronenübertragung zwischen S_{PA} und R_{HQ}^{2-} die Reaktion ist, die die beobachtete Spezies (T_{DM}^+ beziehungsweise S_{HQ}^-) abbaut.

Die Abnahme von N,N-diethyl-semichinonmonoimin S_{PA} wurde in /30/ durch Deaminierung von T_{PA}^+ und Verschwinden des Radikals über das Symproportionierungsgleichgewicht erklärt. Diese Interpretation ist im Lichte der gefundenen Abhängigkeiten der Maximumhöhe und -lage von den

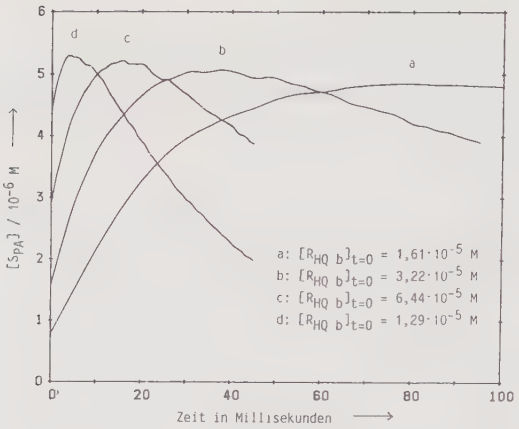


Abb. 40: Konzentrationsverläufe für S_{PA} bei der Reaktion von N,N-diethyl-chinonmonoimin mit überschüssigem Hydrochinon in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration an R_{HQ}^{2-} (bezüglich t=0 vergleiche Abbildung 61-65, $[T_{PA}^{+}]_o$ = 7,95·10^{-6} M, T = 25°C, pH = 7,03, J = 0,1 M)

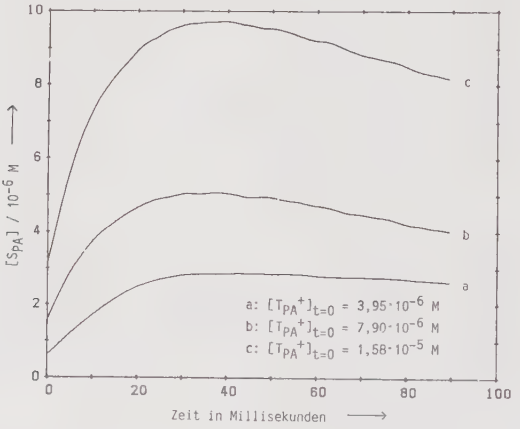


Abb. 41: Konzentrationsverläufe für S_{PA} bei der Reaktion von N,N-diethyl-chinonmonoimin mit überschüssigem Hydrochinon in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration an T_{PA}^{+} (bezüglich t=0 vergleiche Abbildung 61-65, $[R_{HQ}^{2-}]_o$ = 3,22·10^{-5} M, T = 25°C, pH = 7,03, J = 0,1 M)

Ausgangskonzentrationen der Reaktionspartner unhaltbar.

Im letzten Kapitel wurde eine Unterscheidung zwischen Ein- und Zweielektronenschritten mit Hilfe einer Kurvensimulation an einer Großrechenanlage getroffen. Obwohl wir gesehen haben, daß dort die Frage nach dem Mechanismus eindeutig beantwortet werden konnte, ist diese Beweisführung doch relativ unanschaulich.

Es soll deshalb jetzt abgeleitet werden, wie durch eine allgemeinere Methode bei den vorliegenden Systemen gezeigt werden kann, welcher Fall vorliegt.

Gegeben sei ein chemisches System mit dem Reaktionsschema der Abbildung 9 (Seite 38) beziehungsweise 35 (Seite 78). Es wird ausgehend von der linken Seite des Gleichgewichts K_7 untersucht (entsprechend $T_{TM}^{2+} + R_{DM}$ im Kapitel III. und $T_{PA}^{+} + R_{HQ}^{2-}$ in diesem Abschnitt, verallgemeinernd im weiteren $T_1 + R_2$).

Um zu einer einfachen Lösung in einem so komplexen Schema zu kommen, müssen einige Vernachlässigungen vorgenommen werden. Bei den hier betrachteten Systemen ist das gut möglich, wie gezeigt werden wird. Bei einer Übertragung der folgenden Argumentationen auf andere Systeme muß im Einzelfall geprüft werden, ob die Vernachlässigungen gerechtfertigt sind.

Ausgeklammert wird die Reaktion zwischen R_1 und S_2 (k_5, k_{-5}). Es wurde experimentell überprüft, daß sie unter den typischen Meßbedingungen ($pH \leq 3$ beim System des Kapitels III., $pH \approx 7$ beim in diesem Abschnitt untersuchten System) bei den vorliegenden Konzentrationen der einzelnen Reaktionspartner viel langsamer als die im folgenden diskutierten Reaktionen ist und somit vernachlässigt werden kann.

Vernachlässigt werden ferner die gekreuzten Disproportionierungen (k_{-8} und k_{-9}), sowie die Disproportionierung von S_1 (im vorliegenden Fall k_{-4TM} beziehungsweise k_{-4PA}). Im System des Kapitels III. liegen die Gleichgewichte unter den Meßbedingungen sehr stark auf der Seite der

Semiformen, so daß das dort ohne weiteres zulässig ist.

Im Fall des T_{PA}^{+}/R_{HQ}^{2-} Systems ist die gekreuzte Disproportionierung von S_{PA} und S_{HQ}^{-} beim pH der Experimente (pH ≈ 7) zwar thermodynamisch begünstigt, die Geschwindigkeitskonstanten k_{-8beob} und k_{-9beob} liegen aber um einen Faktor 100 beziehungsweise 1000 unter dem Grenzwert für die Diffusionskontrolle /30/. Die experimentell gefundenen extrem niedrigen Konzentrationen an S_{HQ}^{-} lassen diese Reaktionen damit für die folgenden Betrachtungen nicht ins Gewicht fallen. Das Symproportionierungsgleichgewicht K_{4PA} liegt auch in diesem System unter den Meßbedingungen auf der Seite des S_1 (S_{PA}).

Die alternativen Mechanismen unter Berücksichtigung der Vernachlässigungen werden hier noch einmal angeführt.

Im ersten Fall (Einelektronenübertragungen) haben wir:

$$T_1 + R_2 \longrightarrow S_1 + S_2 \qquad (70)$$

$$T_1 + S_2 \rightleftharpoons S_1 + T_2 \qquad (71)$$

Daneben existiert noch die Symproportionierung (73):

$$T_2 + R_2 \rightleftharpoons 2\,S_2 \qquad (73)$$

R_1 kann bei diesem Mechanismus überhaupt nicht entstehen, da seine Bildung nur über Reaktionen möglich wäre, die vernachlässigt wurden. Damit entfallen natürlich auch die Reaktionen zwischen T_2 und R_1 (mit k_9), sowie die Symproportionierung zwischen T_1 und R_1 (k_{4TM} im Kapitel III. beziehungsweise k_{4PA} im System dieses Kapitels).

Im Fall einer Zweielektronenübertragung sind zu berücksichtigen:

$$T_1 + R_2 \rightleftharpoons R_1 + T_2 \qquad (74)$$

$$T_1 + S_2 \rightleftharpoons S_1 + T_2 \qquad (71)$$

Hier können beide Symproportionierungen

$$T_1 + R_1 \longrightarrow 2\,S_1 \qquad (72)$$

$$T_2 + R_2 \rightleftharpoons 2\,S_2 \qquad (73)$$

ablaufen.

Die Methode besteht nun darin, durch einen genügend großen Überschuß an R_2 dafür zu sorgen, daß der erste Reaktionsschritt (zwischen T_1 und R_2 nach (70) beziehungsweise (74)) während der Anfangsphase der Reaktion deutlich schneller wird als die Symproportionierung der ersten Komponente (T_1 mit R_1 nach (72)). Da ganz zu Beginn der Reaktion noch überhaupt kein R_1 vorhanden ist, sind sehr große Überschüsse an R_2 dazu gar nicht nötig.

Unter dieser Bedingung sind beide Mechanismen durch ein einfaches Tangentenkriterium unterscheidbar. Um eindeutige Aussagen treffen zu können, sollte die erwähnte Anfangsphase der Reaktion allerdings länger als die Totzeit der Strömungsapparatur sein, da ansonsten eine Extrapolation nötig wäre.

a) Einelektronenschritt

S_1 wird auf jeden Fall im ersten Reaktionsschritt aus T_1 und R_2 nach (70) gebildet. Sollte der zweite (71) wesentlich langsamer und damit vernachlässigbar sein, so gilt

$$-\,(d\,[T_1]\,/\,dt)_{t=0} = (d\,[S_1]\,/\,dt)_{t=0} \qquad (75)$$

Diese Beziehung bleibt aber natürlich erhalten , falls die Reaktion zwischen S_2 und T_1 schnell ist, da auch in (71) für jedes verschwundene

Molekül T_1 ein Teilchen S_1 entsteht.

b) Zweielektronenschritt

Ist die Reaktion zwischen T_1 und S_2 nach (71) langsam, so bildet sich während der Anfangsphase der Reaktion praktisch überhaupt kein S_1 . Die Startreaktion (74) ist ja durch den Überschuß an R_2 wesentlich schneller als die Symproportionierung (72).

Reagieren dagegen T_1 und S_2 sehr schnell miteinander, werden für jedes entstandene Molekül S_1 zwei Moleküle T_1 verbraucht (es muß ja zuerst T_2 aus T_1 und R_2 gebildet werden und nach Reduktion zum S_2 mit einem zweiten Molekül T_1 reagieren).

Im Fall der Zweielektronenübertragung verschwindet T_1 also mindestens doppelt so schnell wie S_1 entsteht:

$$- (d\,[T_1] / dt)_{t=0} \geq 2\,(d\,[S_1] / dt)_{t=0} \qquad (76)$$

Mit Hilfe dieses verblüffend einfachen Kriteriums ist es möglich, den tatsächlich vorliegenden Mechanismus in beiden untersuchten Systemen nachzuweisen. Wir haben ja bereits festgehalten, daß die Beziehung (75) in den Untersuchungen dieser Arbeit in allen Fällen gefunden wurde, wo man einen entsprechenden Überschuß der Komponente R_2 (R_{DM} beziehungsweise R_{HQ}^{2-}) einsetzte.

Es ist damit zweifelsfrei gezeigt, daß - entgegen der Behauptung von /30/ - in beiden Systemen nur Einelektronenschritte auftreten.

V. Diskussion

V. 1. Die Theorie der Elektronenübertragungsreaktionen nach R. A. Marcus

Aufbauend auf Arbeiten von Gurney /58/, Libby /59/ und weiteren Autoren /60-64/ entwickelten R. A. Marcus /65-70/ und N. S. Hush /71,72/ eine Theorie für Elektronenübertragungen, die hier nur für den Fall homogener Reaktionen geschildert werden soll.

Der allgemeine Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante einer bimolekularen Reaktion ist

$$k = A \cdot e^{(-\Delta G^{\ddagger}/RT)} \qquad (77)$$

Für den präexponentiellen Faktor A existieren zwei Ansätze. Im einen Fall interpretiert man ihn (multipliziert mit einem Faktor von etwa 1, der die Übergangswahrscheinlichkeit von einer Potentialhyperfläche zur anderen berücksichtigt) als homogene Stoßzahl in Lösung. Diese wird in Ermangelung eines geeigneten Modelles entweder aus der kinetischen Gastheorie berechnet /75/ oder einfach zu 10^{11} $M^{-1}s^{-1}$ angenommen, da sich hiermit die berechneten Werte am besten mit den Experimenten in Einklang bringen ließen /76,77/.

Die zweite Betrachtungsweise ist die Theorie des aktivierten Komplexes. A wird als das Produkt einer Assoziationskonstante der Ausgangsstoffe zum Praecursorkomplex mit einer effektiven Frequenz (kT/h) gedeutet /78,79/.

Die Schwierigkeiten der theoretischen Behandlung des präexponentiellen Faktors lassen sich natürlich umgehen, wenn man eine Serie von Reaktionen mit ähnlichen Substraten durchführt, da dann A als konstant innerhalb der Reihe betrachtet werden kann.

Die zweite Größe der Formel (77), die die Theorie liefern muß, ist die

freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\ddagger}$.

Speziell im Fall anorganischer outer-sphere Elektronenübertragungen werden überhaupt keine kovalenten Bindungen geknüpft oder gebrochen. Es wäre also anzunehmen, daß solche Reaktionen diffusionskontrolliert verlaufen, wenn ihre freie Enthalpie negativ ist. Experimente zeigen aber, daß diese Vermutung überhaupt nicht zutrifft /73/.

Der Grund dafür ist im Franck-Condon-Prinzip zu suchen. Der Übertritt des Elektrons erfolgt sehr schnell im Vergleich zu den Bewegungen der Kerne und der umgebenden Lösungsmittelmoleküle, welche anschließend in ihren neuen Gleichgewichtszustand relaxieren.

Der Elektronenübergang erfolgt jedoch nicht aus einer Konfiguration der Kerne der Edukte samt assoziierter Solvensmoleküle, die ihrem Potentialminimum entspricht, da der dabei primär entstehende Produktkomplex sich zu weit von seinem Gleichgewichtszustand entfernt befände und somit eine sehr hohe Energie haben müßte. Energetisch genauso ungünstig wäre es, wenn sich die Reaktanden vollständig auf die Geometrie der Produkte verzerren würden. Eine minimale Aktivierungsbarriere resultiert genau dann, wenn sich der Komplex aus Reaktionspartnern und umgebenden Lösungsmittelteilchen soweit von seiner Gleichgewichtlage entfernt, daß seine Energie im Übergangszustand exakt der Energie der - ebenfalls verzerrten - Produkte bei dieser Kernkonfiguration entspricht.

Nähert man die Potentialkurven der einzelnen Spezies durch Parabeln an, was wegen der geringen strukturellen Veränderungen bei Elektronenübertragungsreaktionen möglich ist, kann man die freie Reaktionsenthalpie längs der Wege von den Edukten beziehungsweise Produkten zum Übergangszustand auch als quadratische Funktion darstellen /74/. Aus dem Schnittpunkt zweier Parabeln läßt sich somit die Energie des Übergangszustandes berechnen.

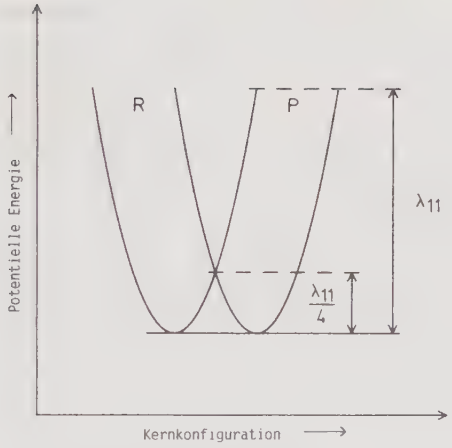


Abb. 42: Energieprofil einer degenerierten Elektronenübertragungsreaktion (R: Reaktanden, P: Produkte)

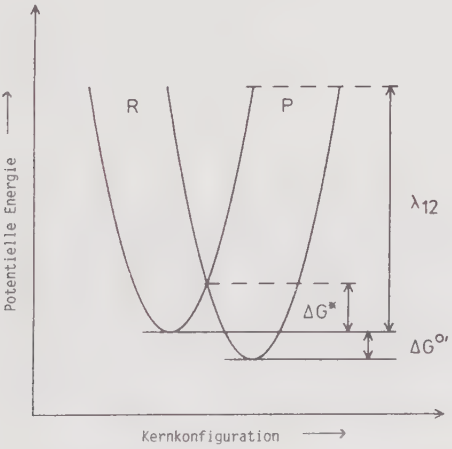


Abb. 43: Energieprofil einer spontan verlaufenden Elektronenübertragungsreaktion (R: Reaktanden, P: Produkte)

In einem System aus n Kernen (reagierende Substanzen und Produkte einschließlich umgebender Solvensmoleküle) benötigt man zur Beschreibung 3n + 1 Dimensionen. Alle möglichen Zustände der Reaktanden einschließlich ihrer Translationen, Rotationen und Schwingungen (Kernkonfigurationen) bilden einen 3n-dimensionalen Unterraum. Das gleiche gilt für die Produkte. Beide schneiden sich in einem Unterraum mit 3n - 1 Dimensionen.

Abbildung 42 stellt einen Schnitt durch diese (3n - 1)-dimensionale Hyperfläche entlang eines hypothetischen "Reaktionsweges" (Änderung der Kernkonfiguration) dar. Es handelt sich um eine degenerierte Reaktion (Selbstaustausch):

$$Ox_I + Red_I \rightleftharpoons Red_I + Ox_I \qquad (78)$$

ΔG^0 dieser Reaktion ist also Null.

Jede der beiden Parabeln steht für die potentielle Energie eines Paares Ox_I/Red_I in Abhängigkeit von der Kernkonfiguration. Deshalb müssen ihre beiden zweiten Differentialquotienten denselben Wert haben. Da der Maßstab der x-Achse frei wählbar ist, stellt man sie am einfachsten als Normalparabeln dar.

Verzerrt man die Ausgangssubstanzen so weit, daß sie die Kernkonfiguration der Produkte haben (das heißt Ox_I diejenige von Red_I und umgekehrt), entspricht das einer Bewegung auf der linken Parabel bis zum Fußpunkt der rechten. Die dafür benötigte Energie heißt Reorganisationsenergie λ_{11}. Damit ist die Entfernung der Fußpunkte beider Parabeln $\sqrt{\lambda_{11}}$. Der Schnittpunkt beider Kurven liegt bei $\sqrt{\lambda_{11}}/2$ und für die Aktivierungsbarriere ergibt sich folglich ein Wert von $\lambda_{11}/4$.

Für einen weiteren Selbstaustausch eines Paares Ox_{II}/Red_{II} haben wir eine zweite Reorganisationsenergie λ_{22}. Damit finden wir für eine Reaktion

$$Ox_I + Red_{II} \rightleftharpoons Red_I + Ox_{II} \qquad (79)$$

eine Reorganisationsenergie λ_{12} von /70/

$$\lambda_{12} \cong (\lambda_{11} + \lambda_{22})/2 \qquad (80)$$

Obwohl jetzt die linke Parabel $Ox_I + Red_{II}$ und die rechte den davon verschiedenen Spezies $Red_I + Ox_{II}$ zugeordnet ist, dürfen beide also immer noch als Normalparabeln beschrieben werden.

Bisher wurde der Fall behandelt, daß die Reaktion von keiner Änderung der freien Enthalpie begleitet wurde. Bei normalen chemischen Umsetzungen ist das aber der Fall. Abbildung 43 zeigt das entsprechende Diagramm für eine spontan verlaufende Reaktion.

Der Abstand der Fußpunkte beider Parabeln ist $\sqrt{\lambda_{12}}$, vertikal sind sie um die Energie $\Delta G^{O'}$ gegeneinander verschoben. Durch Auflösen erhält man für die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^*

$$\Delta G^* = \lambda_{12}/4 + \Delta G^{O'}/2 + \Delta G^{O'^2}/4\lambda_{12} \qquad (81)$$

Man sieht unmittelbar, daß die Theorie also in der Lage ist, zu erklären, daß auch bei spontan verlaufenden Reaktionen eine Aktivierungsbarriere existiert.

Die Größen ΔG^* und $\Delta G^{O'}$ entsprechen nicht in jedem Fall der beobachteten freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\ddagger}$ beziehungsweise freien Enthalpie ΔG^O der Reaktion, wie in der Abbildung 44 auf der nachsten Seite illustriert ist. Die potentielle Energie des Praecursorkomplexes und Successorkomplexes ist noch durch Berücksichtigung eventueller elektrostatischer Arbeitsterme w_r und w_p für Reaktanden respektive Produkte zu korrigieren. Der Abbildung 44 entnimmt man:

$$\Delta G^{\ddagger} = \Delta G^{*} + w_r \qquad (82)$$

$$\Delta G^{O'} = \Delta G^{O} + w_p - w_r \qquad (83)$$

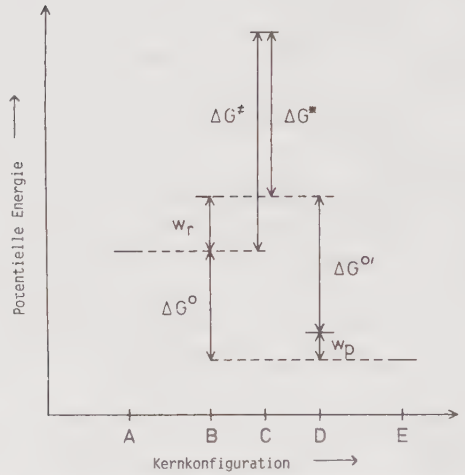


Abb. 44: Schema zur Illustration der unterschiedlichen energetischen Lagen einzelner Kernkonfigurationen bei einer Elektronenübertragungsreaktionen
A: Ox_I und Red_{II} in Lösung, B: Praecursorkomplex aus Ox_I und Red_{II} ,C: Übergangszustand, D: Successorkomplex aus Red_I und Ox_{II} ,E: Red_I und Ox_{II} in Lösung

Die Reorganisationsenergie λ wird durch zwei Effekte hervorgerufen, nämlich Veränderung von Bindungslängen und -winkeln der eigentlich reagierenden Spezies (innere Reorganisationsenergie λ_i) und Umorientierung der Solvathülle (äußere Reorganisationsenergie λ_o). Diese Terme können separiert werden, da die beiden Phänomene stark unterschiedliche Frequenzen aufweisen.

Sind die aus IR-Spektren erhältlichen /82/ Kraftkonstanten der Normalschwingungen von Reaktanden f_i^R und Produkten f_i^P bekannt, kann

durch Summation über alle sich während der Reaktion ändernden Normalkoordinaten Δq_i (von Edukten und Produkten) die innere Reorganisationsenergie λ_i nach folgender Formel berechnet werden /80/:

$$\lambda_i = \sum_i \frac{f_i^R \cdot f_i^P}{f_i^R + f_i^P} (\Delta q_i)^2 \qquad (84)$$

Ist keine Normalschwingungsanalyse vorgenommen worden, oder sind keine Bindungslängen bekannt, können empirische Beziehungen zwischen der - etwa durch Hückelrechnungen erhaltenen /81/ - π -Bindungsordnung und den Bindungslängen und Kraftkonstanten /83-89/ herangezogen werden.

Die äußere Reorganisationsenergie wird durch ein Kontinuumsmodell /62/ beschrieben. Für näherungsweise sphärische Reaktanden mit einem mittleren Radius a und dem Reaktionsabstand d ergibt sich /79/:

$$\lambda_o = [(ze_o)^2 N_L / 4\pi\varepsilon_o](1/a - 1/d)(1/n^2 - 1/\varepsilon) \qquad (85)$$

(ze_o ausgetauschte Ladung, N_L Loschmidt-Konstante, ε_o absolute Dielektrizitätskonstante, ε relative Dielektrizitätskonstante, n Brechungsindex)

Organische Moleküle lassen sich meist besser mit der Annahme einer ellipsoiden Gestalt /50/ oder durch ein Mehrsphärenmodell /90,91/ beschreiben.

V. 2. Anwendung der Theorie auf Elektronenübertragungsreaktionen zwischen Para-phenylendiaminderivaten

Es sollen zuerst die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen

$$R_1 + S_2^+ \rightleftharpoons S_1^+ + R_2 \qquad (86)$$

behandelt werden.

Die λ_i-Werte für die erste Oxidationsstufe von N,N-dimethyl-para-phenylendiamin und N,N,N',N'-tetramethyl-para-phenylendiamin wurden berechnet /50,93/. Es zeigt sich, daß sie fast identisch sind. Für die anderen untersuchten Derivate ist deshalb Ähnliches zu erwarten. Den Auswertungen wurde aus diesem Grund der aus den kristallographischen Daten von R und S^+ für die Δq_i und Hückel-Rechnungen für die Kraftkonstanten erhaltene Wert der tetraalkylierten Verbindung zugrunde gelegt. Bei 298 K beträgt deren innere Reorganisationsenergie 13,3 kJ/mol /93/. Es ist darauf zu achten, daß diese im vorliegenden (homogenen) Fall noch mit dem Faktor 2 zu multiplizieren ist.

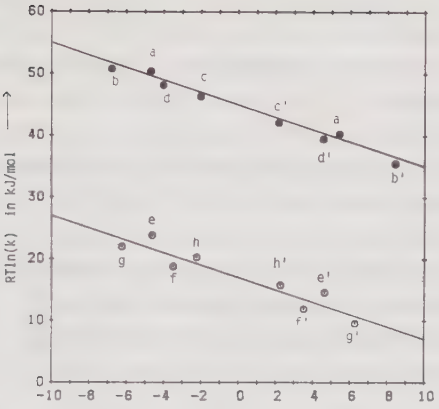
Durch Extrapolation auf den Wert von $(1/n^2 - 1/\varepsilon)$ von Wasser, der 0,550 beträgt, können die in /50/ für andere Lösungsmittel bestimmten äußeren Reorganisationsenergien λ_o erhalten werden. Auch hier sind die gefundenen Unterschiede zwischen den beiden Verbindungen klein. Es wurde folglich ebenfalls ein Mittelwert verwendet, der sich zu 64 kJ/mol ergibt. λ_o ist also größer als λ_i, wie in vielen Fällen für organische Verbindungen gefunden wird.

Da sowohl Reaktanden als auch Produkte jeweils ein positives und ein ungeladenes Teilchen sind, treten keine Arbeitsterme auf. Eine Auftragung von $RT\ln(k)$ gegen den Ausdruck $\Delta G^o/2 + (\Delta G^o)^2/4\lambda$ sollte also eine Gerade mit der Steigung -1 ergeben. Der Einfluß des quadratischen Gliedes ist dabei ziemlich klein.

Wie die Abbildung 45 zeigt, wird dieser Zusammenhang von den in dieser Arbeit vermessenen Elektronenübertragungen nach (86) in guter Korrelation erfüllt.

In derselben Weise kann man versuchen, die entsprechenden Reaktionen mit den protonierten Para-phenylendiaminderivaten zu behandeln.

$$RH_1^+ + S_2^+ \rightleftharpoons S_1^+ + RH_2^+ \qquad (87)$$



a : $R_{DM} + S_{TM}^+$
b : $R_{DM} + S_{TE}^+$
c : $R_{DE} + S_{TM}^+$
d : $R_{DE} + S_{TE}^+$
a': $R_{TM} + S_{DM}^+$
b': $R_{TE} + S_{DM}^+$
c': $R_{TM} + S_{DE}^+$
d': $R_{TE} + S_{DE}^+$
e : $RH_{DM}^+ + S_{TM}^+$
f : $RH_{DM}^+ + S_{TE}^+$
g : $RH_{DE}^+ + S_{TM}^+$
h : $RH_{DE}^+ + S_{TE}^+$
e': $RH_{TM}^+ + S_{DM}^+$
f': $RH_{TE}^+ + S_{DM}^+$
g': $RH_{TM}^+ + S_{DE}^+$
h': $RH_{TE}^+ + S_{DE}^+$

Abb. 45: Auftragung von RTln(k) als Funktion von $\Delta G^{O'}/2 + (\Delta G^{O'})^2/4\lambda$ für die Reaktionen (86) und (87), berechnet nach den Werten der Tabelle 3 (Seite 49)
Ausgefüllte Punkte: Reaktion (86)
Nicht ausgefüllte Punkte: Reaktion (87)

Wir haben gesehen, daß für dieselben Stammsubstanzen die Geschwindigkeitskonstanten der Umsetzungen mit protonierten Formen nach (87) wesentlich kleiner sind als die mit unprotonierten Spezies R entsprechend (86). Das gilt auch, wenn die Gleichgewichtskonstante K_{5p} größer ist als K_{5up} (siehe Tabelle 3 auf der Seite 49). Verantwortlich für die Verlangsamung der Reaktionen ist also nicht etwa ein weniger negatives ΔG^O, sondern eine größere Aktivierungsbarriere.

Zwar ist bei (87) noch der Anteil des Arbeitstermes w_r zu berücksichtigen, sein Einfluß ist aber klein. Aus der Formel

$$w_r = z_1 z_2 e_o^2 N_L / 4\pi\varepsilon_o\varepsilon d \qquad (88)$$

($z_{1,2}$ Ladungszahlen, e_o Elementarladung, N_L Loschmidt-Konstante, ε_o absolute, ε relative Dielektrizitätskonstante, d Reaktionsabstand)

ergibt sich mit dem in /50/ abgeschätzten Reaktionsabstand d = 990 pm nur ein Beitrag von 1,75 kJ/mol. Wie man der Abbildung 45 entnimmt, sind das nicht einmal zehn Prozent der zusätzlichen Aktivierungsenergie der Reaktion (87) gegenüber (86).

Damit erhebt sich die Frage nach dem eigentlichen Verlauf der Reaktion (87). Folgende Möglichkeiten existieren:

1) Schnelle vorgelagerte Deprotonierung, langsamer Elektronenübergang
2) Geschwindigkeitsbestimmende Deprotonierung von RH_1^+
3) Elektronenübertragung mit nachfolgendem Protonentransfer
4) Atomübertragung (Übergang eines Wasserstoffradikals)

Sofort ausgeschlossen werden kann der Weg 1). Läge er vor, könnte man experimentell die Beteiligung einer protonierten Form an der Reaktion überhaupt nicht feststellen.

Wäre die Deprotonierung von RH^+ geschwindigkeitsbestimmend, ergäbe sich für die Reaktion zweier verschiedener Semichinondiimine mit dem gleichen Para-phenylendiamin dieselbe Geschwindigkeitskonstante. Da die ersten Protonierungskonstanten von R_{DM} und R_{TM} fast gleich sind, müßte man des weiteren bei der Reaktion von S_{DM}^+ mit RH_{TM}^+ für Hin- und Rückreaktion eine vergleichbare Geschwindigkeitskonstante erwarten. Weil beide Folgerungen in Widerspruch zu den experimentellen Befunden stehen, scheidet der Reaktionsverlauf 2) auch aus.

Durch eine einfache Elektronenübertragung entstünde aus den Edukten ein unprotoniertes Para-phenylendiamin und ein protoniertes Semichinondiimin. Letzteres ist eine Spezies, für deren Existenz in Lösung bisher keine Anzeichen vorliegen. Man kann also davon ausgehen, daß die Gleichgewichtskonstante der Protonierung von S^+ klein ist. ΔG^o für den Protonentransfer, der sich bei 3) an die Elektronenübertragung anschließt, ist deshalb sicher stark negativ. Die Protonenübertragung im Lösungsmittelkäfig wird also - wie auch die Protonierung der Para-phenylendiamine in Lösung - sehr schnell sein. Damit wäre im Fall des Reaktionsweges 3) nicht sie, sondern die Elektronenübertragung

geschwindigkeitsbestimmend.

λ_i und λ_o für diese Elektronenübertragung werden wegen der geringen strukturellen Unterschiede zwischen den protonierten und unprotonierten Formen wahrscheinlich nur geringfügig von den oben angeführten Werten abweichen. Extrapoliert man die gefundene Marcus-Gerade der Reaktion mit den unprotonierten Formen (obere Regressionsgerade in der Abbildung 45) auf die experimentell bestimmte Größe RTln(k) der Reaktion e) von S_{TM}^+ mit RH_{DM}^+, so findet man unter Berücksichtigung des Arbeitstermes, daß $\Delta G^o/2$ dieser Umsetzung um etwa 25 kJ/mol positiver sein müßte, als der aus der Gleichgewichtskonstante berechnete Wert. Dieser Unterschied wäre durch die Protonierung von S_{DM}^+ bedingt und entspräche einem pK dieser Reaktion von etwa -8. Es läßt sich kein einleuchtender Grund dafür finden, warum SH_{DM}^{2+} so extrem instabil sein sollte, da sowohl RH_{DM}^+ als auch TH_{DM}^{2+} thermodynamisch stabiler sind als die entsprechenden unprotonierten Formen. Damit scheidet auch die Reaktionsmöglichkeit 3) aus.

Höchstwahrscheinlich läuft also (87) als Atomübertragung ab. Obwohl dabei eine σ-Bindung betroffen ist, die strukturellen Veränderungen also nicht mehr klein sind, kann man versuchen, die Marcus-Theorie auch in diesem Fall anzuwenden.

Wie Abbildung 45 zeigt, ergibt für (87) eine Auftragung von RTln(k) als Funktion von $\Delta G^{o\prime}/2 + (\Delta G^{o\prime})^2/4\lambda$ ebenfalls einen linearen Zusammenhang. Aus der Verschiebung beider Marcus-Geraden gegeneinander kann man folgern, daß bei (87) eine - unter Berücksichtigung des Arbeitstermes w_r - um etwa 25 kJ/mol höhere Aktivierungsbarriere auftritt, was einem λ entspricht, das hier ungefähr 100 kJ/mol größer ist.

Interessanterweise sollte bei der Atomübertragung λ_o in erster Näherung verschwinden, da sich die Ladungsverteilung vom Praecursor- zum Successorkomplex kaum verändert und somit keine Neuorientierung der Solvensmoleküle nötig ist. Für die gesamte Reorganisationsenergie von etwa 190 kJ/mol ist also praktisch ausschließlich λ_i verantwortlich. Dieser Befund ist deshalb außerordentlich bemerkenswert, da bei sehr

vielen organischen Substanzen λ_o den größten Teil der gesamten Reorganisationsenergie stellt und λ_i meist weniger als die Hälfte davon ausmacht.

V. 3. Ein- und Zweielektronenschritte in Elektronenübertragungsreaktionen von Para-phenylendiaminderivaten und analogen Verbindungen

Zwei Substanzen können nur dann zwei Elektronen im Lösungsmittelkäfig austauschen, wenn das zweite mindestens mit einer Geschwindigkeit übertragen wird, die mit der der Auseinanderdiffusion der Reaktionspartner vergleichbar ist. In den untersuchten und analogen Systemen sollte also die Reaktion

$$S_1 + S_2 \rightleftharpoons R_1 + T_2 \qquad (89)$$

eine Geschwindigkeitskonstante $\geq 1 \cdot 10^9$ l mol^{-1} s^{-1} besitzen.

Die Reorganisationsenergie für einen solchen Prozeß kann mit Hilfe der in /50/ für die beiden Oxidationsstufen des N,N,N',N'-tetramethyl-para-phenylendiamin angegebenen Werte zu etwa 100 kJ/mol abgeschätzt werden. Man findet damit (unter Vernachlässigung von Arbeitstermen und des quadratischen Gliedes der Marcus-Beziehung), daß ΔG^o der Disproportionierung mindestens 25 kJ/mol betragen muß. Die Stoßzahl Z wurde hierbei zu 10^{11} M^{-1} s^{-1} angenommen.

In /30/ wurden zur Entscheidung, ob die freie Enthalpie genügend negativ ist, die beobachteten Gleichgewichtskonstanten der Reaktion (88) aus den Potential/pH-Diagrammen der Systeme berechnet. Es wurde daraus beispielsweise gefolgert, daß zwischen N,N-diethyl-chinonmonoimin und Hydrochinon in einem pH-Bereich ein Zweielektronenschrit auftreten würde, in einem anderen dagegen nicht.

Diese Argumentation ist so nicht zulässig. Die Abhängigkeit der

Redoxpotentiale der Para-phenylendiamine und analoger Substanzen von $[H^+]$ beruht nämlich darauf, daß die Konzentrationen der in den verwendeten Potentialbereichen elektroaktiven Spezies pH-abhängig sind.

Beobachtete Geschwindigkeitskonstanten sind deshalb zwar auch im allgemeinen Fall durch den pH-Wert zu beeinflussen, die wahren Geschwindigkeitskonstanten, die sich nicht mehr auf Bruttokonzentrationen beziehen, sind aber pH-unabhängig. Man muß folglich zur Untersuchung, ob das energetische Kriterium für eine Zweielektronenübertragung erfüllt ist, auch Gleichgewichtskonstanten verwenden, die sich nur auf die jeweils reagierenden Formen des betrachteten Reaktionsweges beziehen.

Betrachtung von K_9 (Abbildung 9 auf der Seite 38 beziehungsweise 35 auf der Seite 78) für die beiden untersuchten Systeme zeigt, daß auch vom theoretischen Standpunkt aus Zweielektronenschritte in ihnen nicht zu erwarten sind. Bei den Para-phenylendiaminen liegt das Gleichgewicht ohnehin stark auf der Seite der Semiformen. Bei N,N-diethyl-para-aminophenol/Hydrochinon ist das zwar nicht der Fall, die Gleichgewichtskonstante der gekreuzten Disproportionierung nach (89) ist aber nur etwa 2.

Zweielektronenschritte treten dagegen auf, wenn man die reduzierten Formen mit Halogenen oxidiert /15/. Durch Aufnahme des ersten Elektrons entsteht als denkbares Zwischenprodukt ein $Hal_2^{\cdot -}$. Für das Elektron steht nur ein σ^*-Orbital zur Verfügung. Das Di-Halogenradikalanion wird also mit Sicherheit sehr instabil sein und es ist deshalb verständlich, daß noch im Lösungsmittelkäfig (unter Umständen nach vorheriger Aufspaltung in Hal^- und $Hal^{\cdot}$) eine schnelle Übertragung des zweiten Elektrons stattfindet.

VI. Experimenteller Anhang

VI. 1. Strömungsapparatur

Die Abbildung 46 auf der nächsten Seite ist eine schematische Darstellung der verwendeten, von U. Nickel /31/ entworfenen Strömungsapparatur.

Ein Elektromotor M, dessen Drehzahl stufenlos geregelt werden kann, überträgt seine Kraft über eine Magnetkupplung und einen Spindeltrieb auf den Kolben HK eines hydraulischen Systemes. Der Hub des damit verbundenen Arbeitskolbens AK bewegt eine kreisförmige Platte, auf der sechs Kolben K von gleichem Durchmesser montiert sind, je nach der Drehrichtung des Motors nach oben beziehungsweise nach unten. Dadurch werden die zugehörigen Zylinder entleert oder gefüllt.

Pneumatisch betätigte Dreiwegeventile D verbinden die Kolbenräume entweder mit den Vorratsgefäßen V oder über die Mischkammern M_1 bis M_3 mit der Meßzelle MZ und der Auffangspritze G.

Zum Füllen der Zylinder darf Lösung nur aus den Vorratsgefäßen angesaugt werden. Eine elektronische Schaltung stellt sicher, daß der Motor in der entsprechenden Drehrichtung lediglich dann anläuft, wenn die Ventile die richtige Stellung haben.

Vor der Entleerung (Aufwärtsbewegung der Kolben) darf hingegen jedes der Ventile unabhängig von den anderen frei wählbar geschaltet werden. Dadurch kann man auch Lösungen wieder ins Vorratsgefäß zurückdrücken und ist nicht an die Verwendung aller sechs Spritzen für ein Strömungsexperiment gebunden.

Die Meßzelle MZ befindet sich etwa 1 cm nach der letzten Mischkammer M_3. Eingebaute Quarzfenster, zwischen denen die Lösung in einer Schichtdicke von etwa 0,43 cm vorbeiströmt, ermöglichen eine optische Beobachtung.

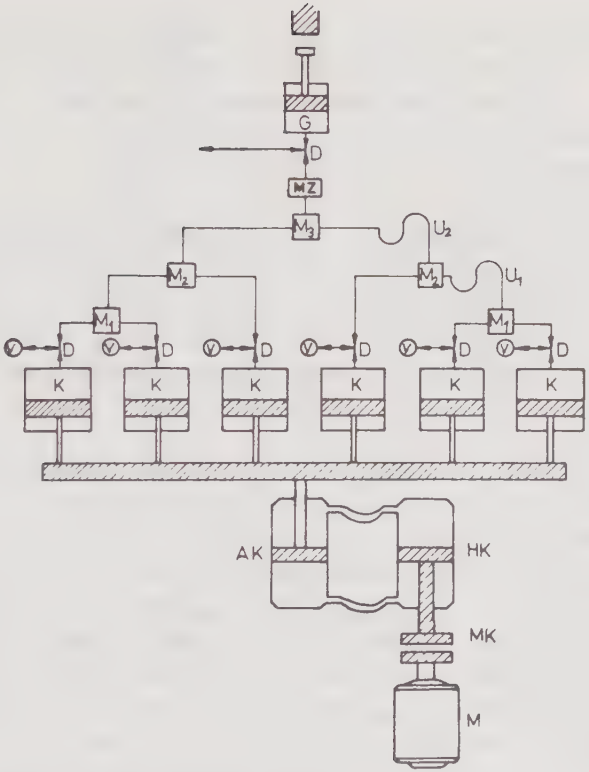


Abb. 46: Schema der Strömungsapparatur /31/

M = Elektromotor mit stufenlos verstellbarer Drehzahl
MK = Magnetkupplung
HK = Hydraulikkolben
AK = Arbeitskolben
K = Kolben und Zylinder zur Aufnahme der Reaktanden
D = pneumatisch schaltbare Dreiwegeventile
V = Vorratsgefäße für die Reaktanden
M = Mischkammern
U = Umwegleitungen
MZ = Meßzelle
G = Auffangspritze

Ein Mikroschalter sorgt dafür, daß kurz vor der Füllung der Gegenspritze G der Motor ausgekuppelt wird, da sonst ein extrem hartes Abstoppen der Strömung mit der Gefahr von Beschädigungen auftreten würde. Über ein weiteres Dreiwegeventil kann die Gegenspritze nach dem Meßvorgang entleert werden.

Durch die im rechten Teil der Abbildung 46 eingezeichneten Umwegleitungen U wird erreicht, daß die Lösung mit einer durch die Strömungsgeschwindigkeit gegebenen gewissen Verzögerung die letzte Mischkammer M_3 erreicht. Sehr schnelle Reaktionen, wie etwa die in dieser Arbeit verwendete Oxidation von N,N,N',N'-tetramethyl-para-phenylendiamin mit Brom, sind bis dahin abgelaufen.

Sollte die durch die Umwegleitungen gegebene Verzögerung nicht ausreichen, kann man die Strömung vor der vollständigen Füllung der Gegenspritze durch Auskuppeln des Motors unterbrechen. Nach der gewünschten Wartezeit, in der auch langsamere Reaktionen abgeschlossen sein können, bringt man durch einen zweiten Hub das erzeugte Zwischenprodukt in der Mischkammer M_3 zur Reaktion. Sehr sorgfältige Einstellung des Volumens dieses zweiten Hubs ist nötig. Ist es zu groß, gelangt auch noch nicht abreagierte Lösung in die Meßzelle. Andererseits ist eine gewisse Mindestmenge erforderlich, um die vom ersten Hub herrührende Flüssigkeit aus der Beobachtungskammer zu verdrängen.

Die Apparatur ist bis kurz unterhalb der Meßzelle von einem Thermostatiermantel umgeben, so daß sehr gute Temperaturkonstanz gewährleistet ist.

VI. 2. Vormischapparatur

Das Funktionsprinzip der Vormischapparatur wurde bereits im Kapitel II. 2. erklärt. In diesem Abschnitt soll ihre praktische Realisation beschrieben werden.

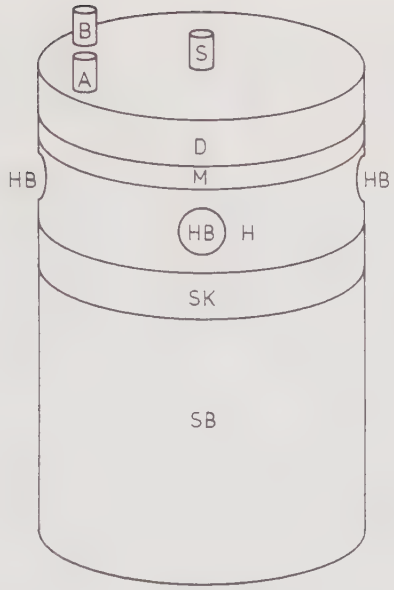
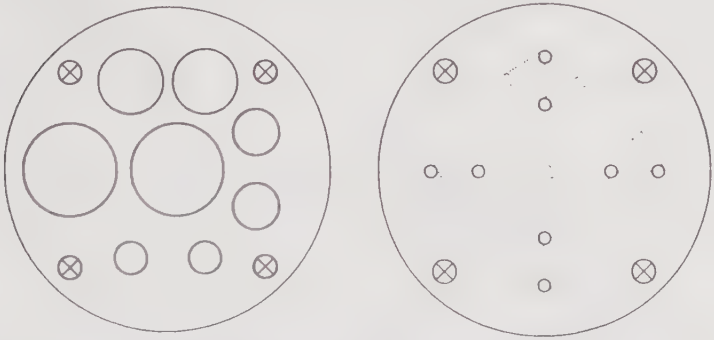
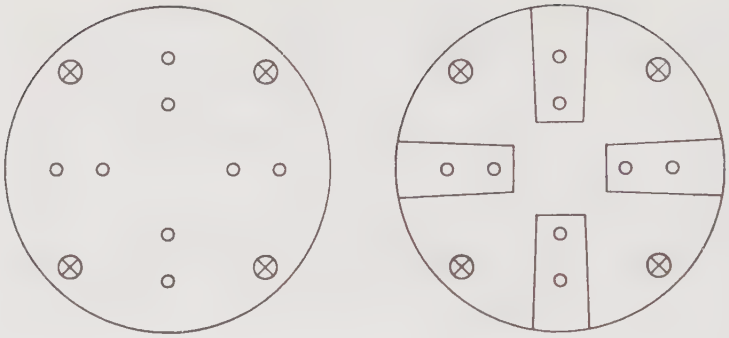


Abb. 47: Seitliche Ansicht der Vormischapparatur
SB: Spritzenblock, SK: Spritzenkopf, H: Hahnblock, HB: Bohrungen für Teflonhähne, M: Mischerblock, D: Deckplatte, A,B,S: Anschlußstutzen für Vorratslösungen und Strömungsapparatur



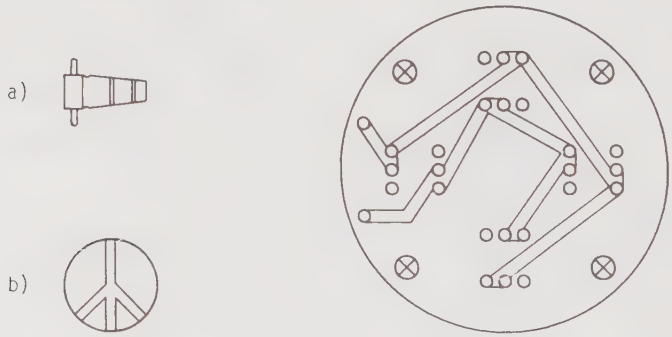
a) b)

Abb. 48: Maßstäbliche Zeichnungen (von oben betrachtet) der Stirnflächen des Spritzenblocks SB und der Unterseite des Spritzenkopfes SK (a), sowie der Oberseite des Spritzenkopfes SK (b)
Schräg laufende Bohrungen sind punktiert gezeichnet.
Mit Kreuz gekennzeichnet: Bohrungen für Befestigungsschrauben
Alle anderen Bohrungen: Zylinder und Strömungskanäle



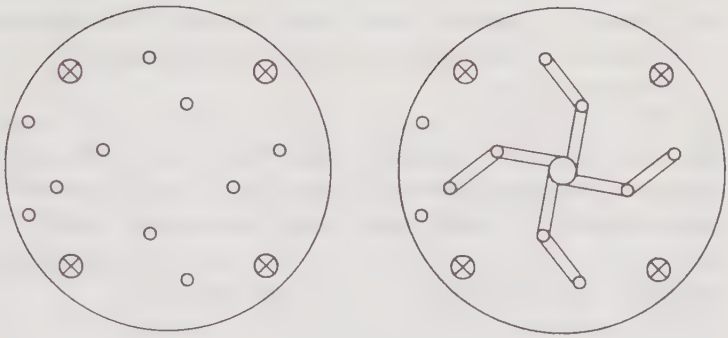
a) b)

Abb. 49: Maßstäbliche Zeichnungen (von oben betrachtet) der Unterseite des Hahnblocks H (a) und eines Querschnittes durch ihn bei seiner halben Höhe (b) mit den Ausfräsungen für die vier Teflonhähne
Mit Kreuz gekennzeichnet: Bohrungen für Befestigungsschrauben
Alle anderen Bohrungen: Strömungskanäle



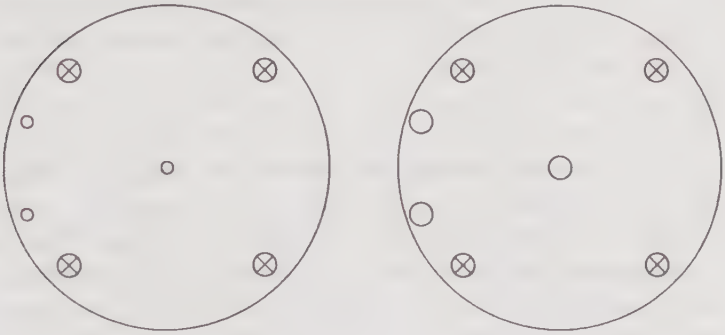
c)

Abb. 50: Längsschnitt (a) und Querschnitt (b) durch einen der Teflonhähne, sowie maßstäbliche Zeichnung (von oben betrachtet) der Oberseite des Hahnblocks H (c) mit den eingefrästen Ringleitungen und den senkrecht durchlaufenden Bohrungen
Mit Kreuz gekennzeichnet: Bohrungen für Befestigungsschrauben
Alle anderen Bohrungen: Strömungskanäle



a) b)

Abb. 51: Maßstäbliche Zeichnungen (von oben betrachtet) der Unterseite des Mischerblocks M (a) und seiner Oberseite (b) mit der eingefrästen Mischkammer
Mit Kreuz gekennzeichnet: Bohrungen für Befestigungsschrauben
Alle anderen Bohrungen: Strömungskanäle



a) b)

Abb. 52: Maßstäbliche Zeichnungen (von oben betrachtet) der Unterseite (a) und Oberseite (b) der Deckplatte D
Mit Kreuz gekennzeichnet: Bohrungen für Befestigungsschrauben
Alle anderen Bohrungen: Strömungskanäle (a), beziehungsweise Schraubgewinde zur Befestigung der Anschlußstutzen (b)

Eine seitliche Ansicht der Apparatur ohne das Antriebssystem, der man die relativen Größenverhältnisse der einzelnen Teile entnehmen kann, findet sich in der Abbildung 47. In den Abbildungen 48 mit 52 sind ihre Rißzeichnungen gezeigt.

Die acht Kolben der Apparatur sind auf einer gemeinsamen Platte montiert, um unterschiedliche Hubwege zu vermeiden. Ihr Antrieb geschieht mittels Preßluft durch einen doppelten Druckzylinder, der mit einem Magnetventil umgeschaltet wird. Die Kolben bestehen aus V4A-Stahl und werden durch teflonummantelte O-Ringe abgedichtet.

Zylinder, Bohrungen für die Hähne, Strömungskanäle und Mischkammer wurden aus kreisrunden V4A-Stahlscheiben (Durchmesser 70 mm) unterschiedlicher Höhe herausgefräst, die stapelartig übereinander angeordnet sind. Als Dichtungen zwischen den einzelnen Elementen dienen Teflonscheiben, in die den Strömungskanälen entsprechende Löcher gestanzt wurden.

Die Bohrungen für die acht Vorratsspritzen mußten aus Platzgründen unsymmetrisch im Spritzenblock SB untergebracht werden, wie man aus der Abbildung 48a ersehen kann.

Die hochsymmetrischen Anordnung der Hähne im Hahnblock H macht deshalb ein Übergangsstück notwendig. Der Spritzenkopf SK, dessen Ansichten in den Abbildungen 48a und 48b dargestellt sind, vermittelt zwischen den Elementen SB und H. Schräge Bohrungen bewirken, daß an der Oberseite von SK die Strömungskanäle, die je 4 Zylindern unterschiedlicher Größe zugeordnet sind, auf zwei konzentrischen Kreisen liegen. Die weiter innen befindlichen Bohrungen sind mit den Kolbenräumen verbunden, die die Lösung A enthalten.

Im Hahnblock H werden die zu den Spritzen gehörigen acht Strömungskanäle bis an den unteren Rand der Hahnbohrungen HB senkrecht geführt, wie den Abbildungen 49a und 49b entnommen werden kann.

Die Teflonhähne, die in den Führungen HB der Hahnblocks H lagern, sind

in zwei in Richtung ihrer Drehachse hintereinander angeordneten Ebenen durchbohrt, wie Abbildung 50a zeigt. Durch die weiter innerhalb der Apparatur befindlichen Bohrungen strömt immer Lösung A, außen Lösung B.

Abbildung 50b erläutert, daß die Hähne in jeder Ebene eine durchgehende Bohrung aufweisen und zwei dazu in Winkel von 45 Grad angeordnete, die die erste im Hahnmittelpunkt treffen. Je nach der Hahnstellung wird die von den Spritzen kommende Lösung folglich um -45^{o}, 0^{o}, oder $+45^{o}$ abgelenkt.

Die Ansicht der Oberseite des Hahnblocks H ist in der Abbildung 50c dargestellt. Man sieht zunächst, daß für jede der drei Hahnstellungen eine senkrechte Bohrung vorhanden ist. Drehung eines Hahnes bewirkt also, daß die Spritzen jeweils mit dem rechten, mittleren oder linken Kanal verbunden werden.

Betrachten wir nun die zu einem beliebigen Hahn gehörigen sechs Bohrungen von der Außenseite der Vormischapparatur her. Befindet sich der Hahn in seiner linken Stellung, gelangt Lösung A beim Entleeren der Spritzen in die weiter innen liegende linke Bohrung. Es sei vorweggenommen, daß diese in die Mischzelle führt. In jeder anderen Hahnstellung muß A nach der Beschreibung auf Seite 7 aber in seinen Vorratskolben zurückgeschoben werden. Deshalb sind die beiden anderen innen befindlichen senkrechten Bohrungen miteinander verbunden.

Für B gilt das Umgekehrte. Nur in der rechten Hahnstellung strömt B über die einzelne, weiter außen liegende rechte Bohrung in die Mischzelle, in den anderen zurück ins Vorratsgefäß.

Die Mittelstellung des Hahnes entspricht der Möglichkeit 1) auf Seite 7. Hier stehen sowohl der Zylinder der Lösung A als auch der mit B gefüllte nicht mit der Mischkammer, sondern mit ihren Vorratskolben in Verbindung.

Die in die Oberseite des Hahnblocks eingefrästen Ringleitungen fassen die einander entsprechenden Bohrungen aller vier Hähne zusammen, die für

den Stofftransport zwischen Vorratsgefäßen und Zylindern verwendet werden. Sie sind bis fast an den Rand der Stahlscheibe fortgeführt, wo auf sie eine senkrechte Bohrung durch die höher liegenden Elemente trifft.

Die Abbildungen 51a und 51b machen deutlich, wie die acht Kanäle, die in die Unterseite des Mischerblocks M von den Hähnen kommend eintreten, in einer mittig angeordneten Mischkammer zusammengeführt werden. Aus jedem Zweig gelangt bei einer seitlichen Stellung des zugehörigen Hahnes entweder Lösung A oder B in den Mixer. Die Menge der jeweiligen Komponente hängt natürlich von der Größe der dem Zweig zugeordneten Spritzen ab.

Es wurde darauf verzichtet, das Mischungskreuz durch eine Variation der Kanaldurchmesser so zu optimieren, daß in allen Zweigen gleiche Strömungsgeschwindigkeit herrscht. Versuche zeigten, daß bei der vorliegenden Apparatur die Unterlassung dieser Maßnahme keinen nachweisbaren negativen Effekt auf die Güte der Mischung und die Reproduzierbarkeit des eingestellten Verdünnungswertes hat.

Die Deckplatte D, deren Ansichten in den Abbildungen 52a und 52b dargestellt sind, weist nur noch Bohrungen für die Komponenten A und B sowohl die gemischte Lösung auf. Aufgeschraubte Stutzen ermöglichen den Anschluß der Vorratsgefäße beziehungsweise die Verbindung mit der Strömungsapparatur.

Zwischen Vormischer und Strömungsapparatur ist noch ein Dreiwegehahn geschaltet, dessen dritter Zweig in ein Abfallgefäß führt. Er erlaubt, die Spritzen beider Apparaturen getrennt voneinander mit den gewünschten Lösungen zu füllen und zu spülen.

Bei der Aufnahme des Hellsignals wird man den Inhalt der an die Vormischapparatur angeschlossenen Spritze der Strömungsapparatur im allgemeinen nicht in die Meßzelle schieben wollen. Es handelt sich hierbei ja meist um - möglicherweise absorbierende - Reaktionspartner. Ein Zurückdrücken in den Vormischer darf aber auch nicht erfolgen, da

sonst Kontamination der Vorratslösungen auftritt. Über den Dreiwegehahn kann man in diesem Fall die entsprechende Spritze der Strömungsapparatur in das Abfallgefäß entleeren.

Als Arbeitshilfe und zur Vermeidung von Fehleinstelllungen wurde für jedes Mischungsverhältnis eine Schablone angefertigt, die auf die Deckplattte D geschoben werden kann und die entsprechende Stellung der vier Teflonhähne angibt.

Durch Herstellung einer Verdünnungsreihe einer Hexacyanoferrat(III)-Lösung, die an einem Spektralphotometer UVIKON 610 (Firma Kontron) vermessen wurde, konnte die Apparatur geeicht werden. Es wurde sichergestellt, daß im gewählten Konzentrationsbereich für diese Verbindung das Lambert-Beer'sche Gesetz erfüllt ist.

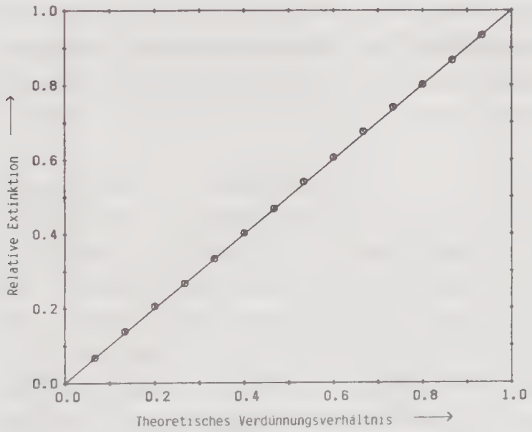


Abb. 53: Eichkurve für die Vormischapparatur
Für die Einstellungen 1/15 bis 14/15 des Vormischers wurde die auf den Wert der unverdünnten Hexacyanoferrat(III)-Lösung bezogene Extinktion bei 420 nm gegen das theoretische Verdünnungsverhältnis aufgetragen.

Der Abbildung 53 entnimmt man, daß die durch Bohrtoleranzen hervorgerufenen Abweichungen vom theoretischen Mischungsverhältnis klein sind. Die Reproduzierbarkeit der eingestellten Konzentrationen ist sehr gut.

VI. 3. Detektionssystem

In diesen Abschnitten sollen bezugnehmend auf die Abbildung 1 (Seite 12) die einzelnen Komponenten des Detektionssystemes näher erläutert werden.

a) Optische Komponenten

Die für ein gutes Signal/Rauschverhältnis der Detektoren geforderte hohe Lichtintensität wird durch eine wassergekühlte Xenon-Hochdruckbogenlampe mit elliptischem Reflektor und speziell dafür entworfenem optischen System (Lampengehäuse mit Tubus Modell HH 150 und Monochromator M 01 der Firma PTI) geliefert. Als Stromversorgung diente das Netzgerät LPS 2000 der gleichen Firma.

Zur Verringerung des Lichtbogenflackerns dieser Lampe war von der Firma PTI eine optische Rückkopplungseinheit geliefert worden, die ihr Eingangssignal von einer seitlich am Tubus angeflanschten Photodiode bezog. Es zeigte sich jedoch, daß die Kompensation auf Grund der ungünstigen Plazierung des Detektors ungenügend war.

Als wesentlich besser - zumal damit genau die Intensität bei der gewünschten Wellenlänge stabilisiert wird - erwies es sich, das Photomultipliersignal des Referenzlichtweges zur Gegenkopplung zu verwenden.

Es stellte sich heraus, daß die spektrale Reinheit des Monochromators nicht ausreichend war. Bei Wellenlängen unterhalb 350 nm traten - trotz Abschneiden des sichtbaren Teils des Spektrums mittels eines Schwarzfilters - erhebliche Falschlichtanteile auf. Durch Nachschalten

eines zweiten Monochromators (Typ GM 250 von Schöffel Instruments), der ebenfalls für große Lichtstärken entworfen ist, und Verwendung eines Filters UG-11 (Schott) im UV konnte das Problem ohne allzu große Intensitätsverluste behoben werden.

Als spektrale Halbwertsbreite des Ausgangslichtes wurden im ungünstigsten Fall (mit vollständig geöffneten Ein- und Austrittspalten der Monochromatoren) 10 nm ermittelt. Dieser hohe Wert stellt jedoch bei den verhältnismäßig breiten UV-VIS Absorptionsbanden der untersuchten Substanzen kein Problem dar. Die effektiven Extinktionskoeffizienten der einzelnen Spezies wurden mit dem verwendeten optischen System bestimmt und den Auswertungen zu Grunde gelegt. Nur in wenigen Fällen ergaben sich hierbei geringfügige Unterschiede zu früheren Bestimmungen.

Durch Verringerung der Ein- und Austrittspalte würden sich natürlich die Halbwertsbreiten verkleinern lassen. Da hierbei die Lichtintensität aber entsprechend abnimmt, wurde diese Möglichkeit nicht angewandt. Des weiteren ist bei hochempfindlichen Messungen eine nur teilweise Öffnung der Spalte problematisch. Offensichtlich durch ihre thermische Ausdehnung und resultierende unterschiedliche Ausleuchtung der Lichtleiterenden verursacht, tritt dann eine starke Drift auf.

Da üblicherweise erhältliche Strahlteiler nur im sichtbaren Bereich des Spektrums arbeiten, wurde zur Aufspaltung des monochromen Lichtes ein geteilter Lichtleiter aus Quarzfasern der Firma Volpi gewählt. Auch die Verbindung zwischen Meßzelle und Photomultiplier wurde mittels eines Lichtleiters erstellt. Vorteil dieser flexiblen optischen Komponenten ist, daß die Notwendigkeit einer genauen Ausrichtung der Lichtwege entfällt. Lampe mit Monochromatoren und Detektoren konnten so auf mit der Strömungsapparatur nicht verbundenen Tischen montiert werden, was wegen der Erschütterungsempfindlichkeit dieser Geräte wünschenswert ist.

Nachteilig ist, daß die Mischung der Fasern des verwendeten geteilten Lichtleiters offensichtlich inhomogen ist. Das bedingt, daß eine räumlich unterschiedliche Intensitätsverteilung an dem gemischten Ende (etwa durch die oben betriebene thermische Ausdehnung der

Monochromatorspalte) in beiden Zweigen geringfügig voneinander verschiedene Lichtstärken hervorruft.

Das erklärt auch, wieso trotz der Differenzbildung beider Kanäle des Detektionssystems nur eine sehr gute, aber keine vollkommene Kompensation des Lampenschwankens möglich ist. Dieses beruht ja in erster Linie auf einer Ortsveränderung des Lichtbogens, die auf den Lichtleiter abgebildet wird. Die verbleibenden Schwankungen sind jedoch nur von der Größenordnung des Rauschens der Detektoren.

Es zeigte sich, daß Erschütterungen der Lichtleiter in analoger Weise Intensitätsschwankungen bewirken. Durch stabilen mechanischen Aufbau wurde diesem Punkt Rechnung getragen.

b) Detektoren

Als Detektoren wurden Photomultiplierröhren des Typs 1P28 V1 der Firma RCA verwendet. Zur Erreichung größtmöglicher Flexibilität wurden sie so beschaltet, daß es möglich ist, zwischen einer, drei oder fünf Beschleunigungsstufen zu wählen.

Ein Plan dieser Beschaltung findet sich in Abbildung 54 auf der nächsten Seite. Die Dimensionierung wurde so vorgenommen, daß bei den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Wellenlängen (610 bis 290 nm) eine Dynode zur Beschleunigung ausreichend war.

Der Ausgangsstrom der Röhre fließt direkt in den Summationspunkt eines Operationsverstärkers und wird in eine entsprechende Spannung verwandelt. Günstig ist, daß das Ausgangssignal niederohmig (und damit störsicher) anfällt. Außerdem hat diese Schaltung gegenüber der konventionellen (ohmscher Lastwiderstand zwischen Anode und Masse) den Vorteil, daß die Beschleunigungsspannung der letzten Stufe in erster Näherung unabhängig vom Ausgangsstrom ist und weist damit wesentlich bessere Linearitätseigenschaften auf.

Röhren und Elektronik wurden in einem elektrisch und magnetisch

abgeschirmten Gehäuse untergebracht. Die Niederspannungsversorgung wurde selbst entworfen und gebaut, die Hochspannung lieferte ein Netzgerät NUP BN 601 der Firma Knott.

Die Linearität der Detektoren mit der angegebenen Beschaltung wurde mit verschiedenen Konzentrationen einer Hexacyanoferrat(III)-Lösung getestet. Es ergaben sich keine meßbaren Abweichungen von der theoretischen Geraden.

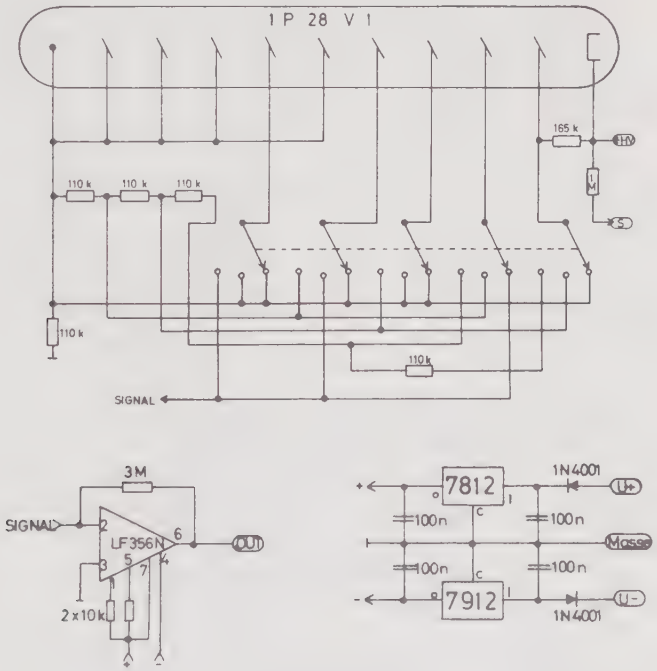


Abb. 54: Plan der Photomultiplierbeschaltung
Oval eingefaßt: Anschlüsse
(U^+, U^- Versorgungsspannungen, -HV Hochspannung, S Abschirmung, OUT Signalausgang)

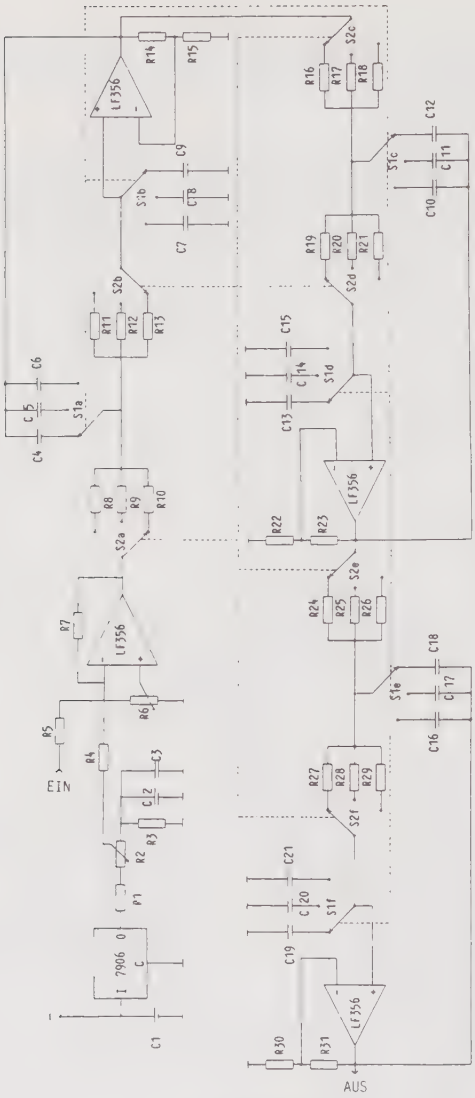


Abb. 55: Schaltplan der signalverarbeitenden analogen Elektronik für einen Kanal
Oval eingefaßt: Anschlüsse
(IN Eingang, OUT Ausgang)

c) Signalverarbeitende Elektronik

Zur Verbesserung des Signal/Rauschverhältnisses wurde ein elektronisches Filter aufgebaut, das höherfrequente Anteile der Meßspannung unterdrückt.

An einen solchen Tiefpaß wird die Anforderung gestellt, daß seine Verstärkung jenseits der Grenzfrequenz möglichst steil abfällt, im Durchlaßbereich aber konstant ist. Ferner sollte eine steile Eingangsspannungsänderung möglichst wenig Überschwingen hervorrufen.

Ein günstiger Kompromiß aus diesen widersprüchlichen Forderungen ist ein Tiefpaß bei dem, wie in /41/ ausgeführt, der komplexe Nenner der Übertragungsfunktion ein Bessel-Polynom ist.

Der Schaltplan eines solchen Filters sechster Ordnung mit variablen, den Abtastfrequenzen des Oszilloskops angepaßten Grenzfrequenzen ist zusammen mit den zum im Abschnitt II. 3. 4. beschriebenen Abgleich nötigen Hilfsschaltungen (Abschwächer, Pegelverschieber) in der Abbildung 55 gezeigt.

Als Aufnahmegerät dient ein digitales Speicheroszilloskop Typ Explorer III A (2090) der Firma Nicolet Instruments. Es wurde sichergestellt, daß der Eingangsdifferenzverstärker bei diesem Gerät die für die differentielle Detektion notwendige hohe Gleichtaktunterdrückung aufweist.

d) Digitale Komponenten

Zur Kopplung des Oszilloskops mit einem Tischrechner CBM 8032 mit angeschlossenem Massenspeicher CBM 4040 wurde eine Schnittstelle entwickelt. Eine solche Verbindung hat zwei Vorteile:

1) Eine Archivierung der Meßkurven auf Magnetplatte erleichtert die Anwendung weitergehender Auswerteverfahren wesentlich, speziell im Fall der Messung bei vier Wellenlängen.

2) Durch Signalmittelwertbildung, die bei den zur Verfügung stehenden Geräten nur auf diesem Wege realisiert werden kann, ist bedeutende Verbesserung des Signal/Rauschverhältnisses erzielbar.

Schnittstelle und zugehöriges Maschinenprogramm wurden so flexibel gestaltet, daß ohne zusätzliche Änderung ein Betrieb mit den älteren Speicheroszilloskopen des Typs "Nicolet 1090" genauso möglich ist.

Folgende Funktionen wurden vorgesehen:

- bidirektionale Datenübergabe
- Steuerung der Speicherkontrolle des Oszilloskops durch den Rechner mit den Signalen "Live", "Hold Last" und "Hold Next"
- Triggerung durch den Rechner
- rechnerseitige Erkennung einer Triggerung des Oszilloskops durch die Strömungsapparatur (nur bei Nicolet 2090)

Ein Schaltplan der Schnittstelle ist in der Abbildung 56 auf der nächsten Seite gezeigt. Die folgenden Abbildungen 57 mit 60 geben Auskunft über den Ablauf des Lese- und Schreibvorganges bei beiden Nicolet-Typen.

Mit der Dauer des Transfervorganges steigt die Wahrscheinlichkeit daß ein Übertragungsfehler durch elektrische Störimpulse auftritt, die zum Beispiel durch den Elektromotor der Strömungsapparatur hervorgerufen werden können. Deshalb wurde zum Erreichen einer möglichst hohen Geschwindigkeit das steuernde Programm vollständig in Maschinensprache geschrieben. Die eigentliche Datenübergabe von 1024 Punkten dauert dadurch weniger als 30 Millisekunden.

Trotz dieser kurzen Zeit können sich in vereinzelten Fällen noch Fehler ereignen. Das Programm wurde aber so gestaltet, daß diese erkannt werden. Nach Abschluß einer Datenübergabe lesender oder schreibender Art wird der Inhalt des Oszilloskopspeichers in jedem Fall nochmals vom Rechner zur Verifizierung gelesen. Ergibt sich eine Diskrepanz, so muß ein Fehler vorliegen. Die Anzahl dieser Fehler wird von der

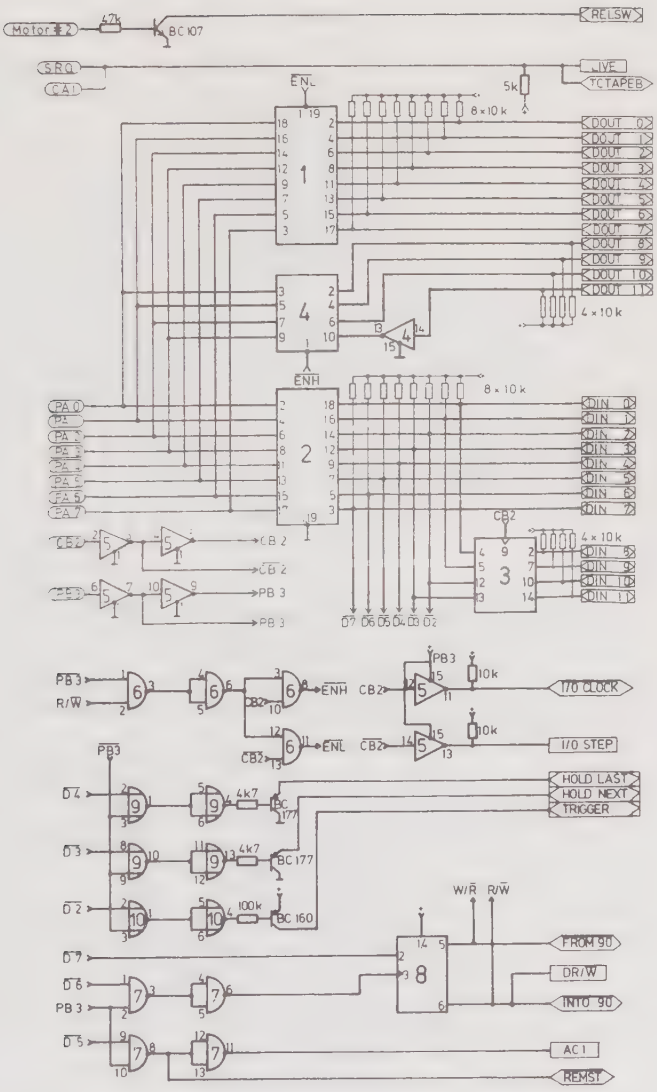


Abb. 56: Schaltplan der Schnittstelle
IC1,2: 74LS240, IC3: 74LS175, IC4,5: 74LS368, IC6,7: 74LS00, IC8: 74LS74, IC9,10: 74LS02
Oval eingefaßt: Anschlüsse des CBM 8032
Rechteckig eingefaßt: Anschlüsse des NIC 1090A
Rautenförmig eingefaßt: Anschlüsse des NIC 2090
Bezeichnung der Anschlüsse nach den Gerätehandbüchern /55-57/

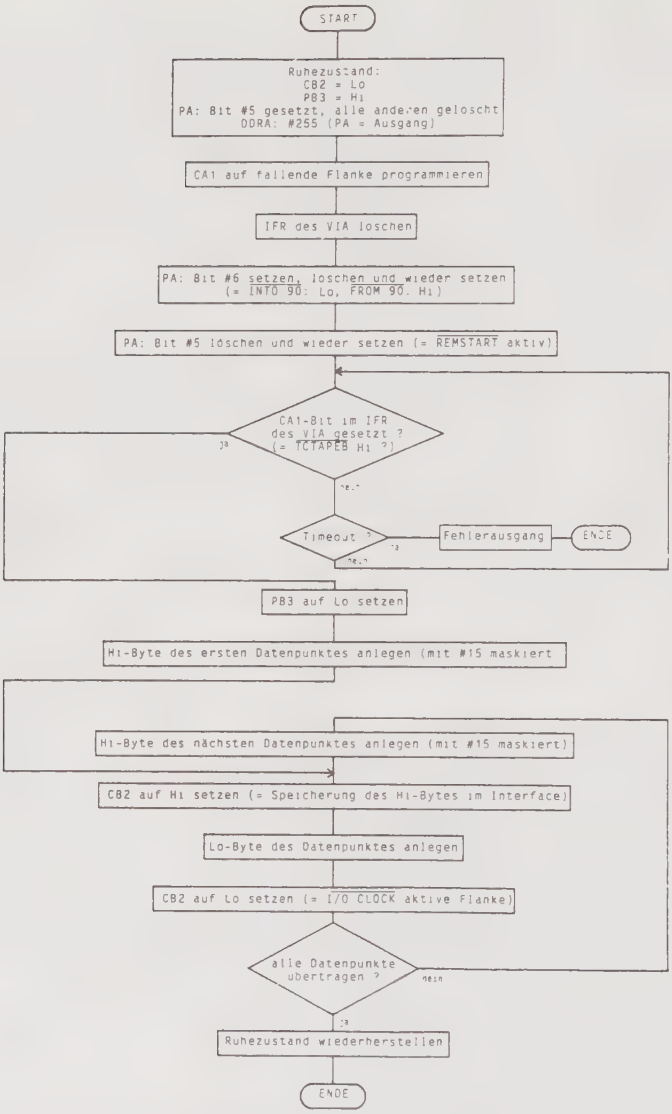


Abb. 57: Ablaufdiagramm für das Schreiben in den Speicher des NIC 1090A (Lo = logisch 0, Hi = logisch 1, Bezeichnung der Signale nach den Gerätehandbüchern /55/ und /56/)

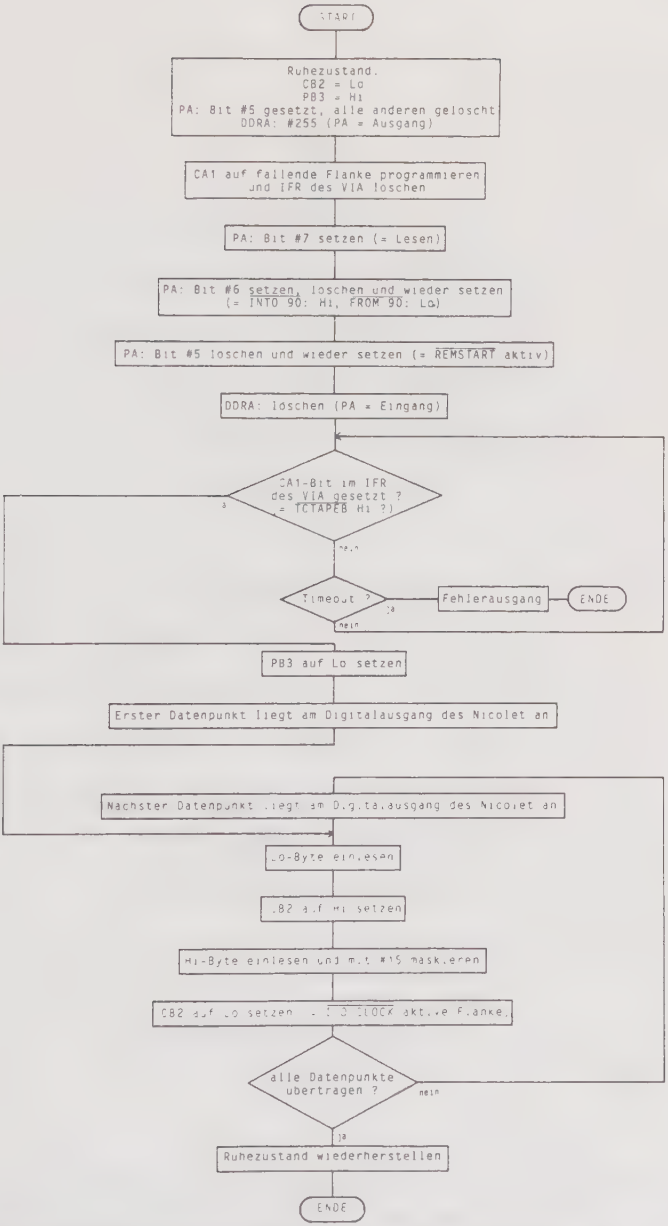


Abb. 58: Ablaufdiagramm für das Lesen aus dem Speicher des NIC 1090A (Lo = logisch 0, Hi = logisch 1, Bezeichnung der Signale nach den Gerätehandbüchern /55/ und /56/)

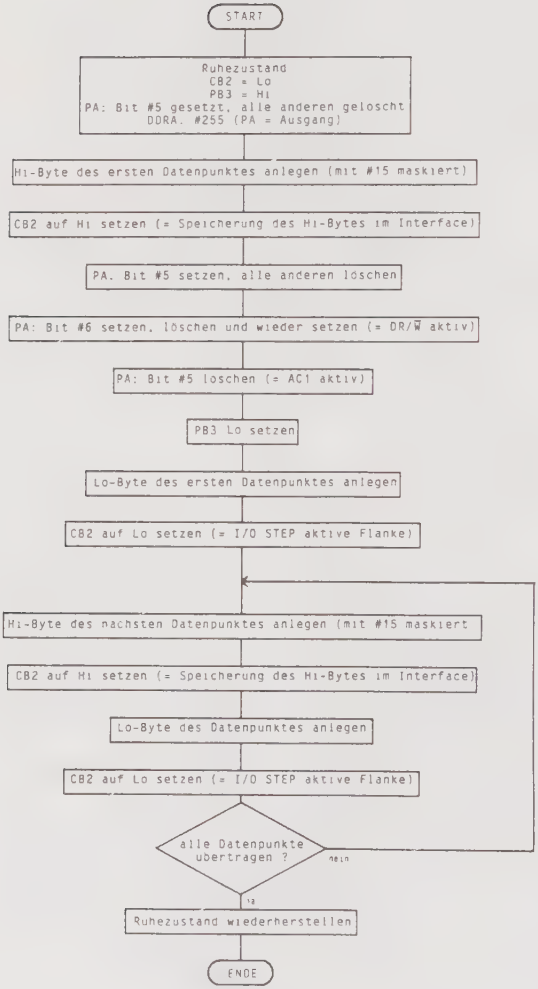


Abb. 59: Ablaufdiagramm für das Schreiben in den Speicher des NIC 2090 (Lo = logisch 0, Hi = logisch 1, Bezeichnung der Signale nach den Gerätehandbüchern /55/ und /57/)

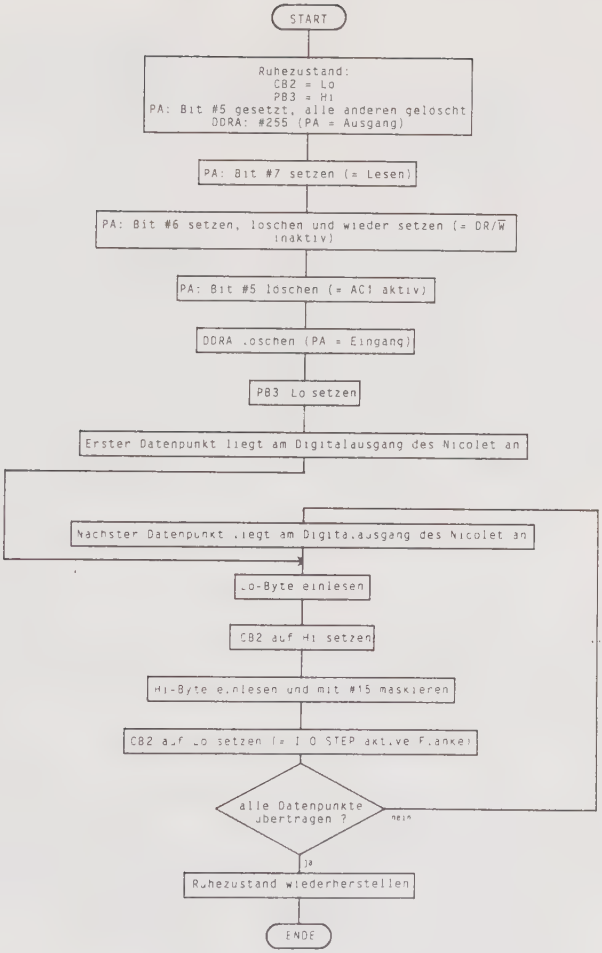


Abb. 60: Ablaufdiagramm für das Lesen aus dem Speicher des NIC 2090 (Lo = logisch 0, Hi = logisch 1, Bezeichnung der Signale nach den Gerätehandbüchern /55/ und /57/)

Maschinenroutine in einer Variablen abgespeichert und an das aufrufende Programm/den Benutzer übergeben, der entsprechend (zum Beispiel durch erneuten Transferversuch) darauf reagieren kann.

Bei einem durch einen statistischen Störimpuls auftretenden Fehler ist die Wahrscheinlichkeit extrem gering, daß er beim verifizierenden Lesen an genau der gleichen Stelle auftritt. Man kann also davon ausgehen, daß alle solchen Fehler bemerkt werden.

Nicht erkennbar sind mit diesem Verfahren systematische Fehler, etwa durch Ausfall eines Pufferbausteines oder defekte Steckverbindungen. Um diese festzustellen, wurde ein Selbsttest im Programm vorgesehen, der in aufsteigender Reihenfolge alle möglichen 4096 Zahlenwerte in den Oszilloskopspeicher schreibt und zur Kontrolle wieder ausliest. Ruft man diesen Test nach jedem Einschalten der Geräte einmal auf, kann man sich von dem einwandfreien Zustand der Schaltung überzeugen.

VI. 4. Auswertungsverfahren

Im Teil II. 4. wurde schon besprochen, wie im Fall der Messung bei mehreren Wellenlängen aus den experimentell ermittelten Extinktions/Zeitkurven die Konzentrationsverläufe der verschiedenen Spezies $R_{1,2}$, $S_{1,2}$ und $T_{1,2}$ erhalten werden können.

Als typisches Beispiel sind auf den nächsten Seiten in den Abbildungen 61 bis 64 die Originalmeßkurven bei vier Wellenlängen und in der Abbildung 65 die daraus berechneten Konzentrationsverläufe einer Reaktion von N,N,N',N'-tetramethyl-chinondiimin mit einem Überschuß an N,N-dimethylpara-phenylendiamin gezeigt.

Durch die hohe Empfindlichkeit und das sehr gute Signal/Rauschverhältnis des Detektionssystems werden Auswertungen dieser Art, bei denen kleine Differenzen großer Zahlen gebildet werden müssen, erst ermöglicht.

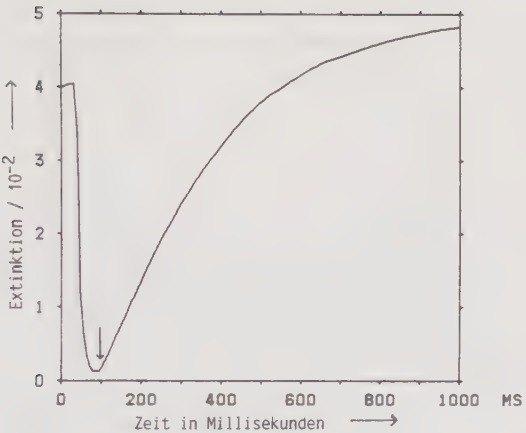


Abb. 61: Originalmeßkurve einer Reaktion von N,N,N',N'-tetramethyl-chinondiimin mit überschüssigem N,N-dimethyl-para-phenylen-diamin (λ = 610 nm, übrige Meßbedingungen siehe Abb. 65)
Pfeil: Zeitpunkt des Abstoppens der Strömung

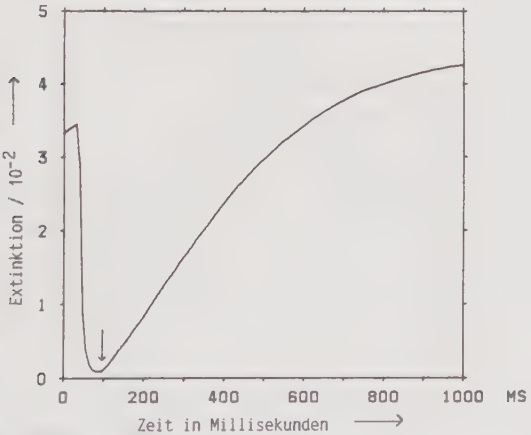


Abb. 62: Originalmeßkurve einer Reaktion von N,N,N',N'-tetramethyl-chinondiimin mit überschüssigem N,N-dimethyl-para-phenylen-diamin (λ = 515 nm, übrige Meßbedingungen siehe Abb. 65)
Pfeil: Zeitpunkt des Abstoppens der Strömung

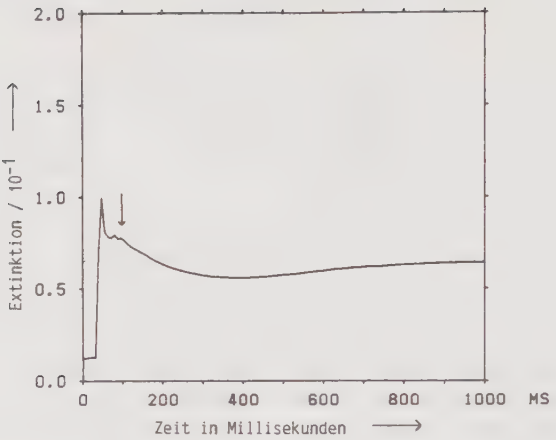


Abb. 63: Originalmeßkurve einer Reaktion von N,N,N',N'-tetramethyl-chinondiimin mit überschüssigem N,N-dimethyl-para-phenylen-diamin (λ = 315 nm, übrige Meßbedingungen siehe Abb. 65)
Pfeil: Zeitpunkt des Abstoppens der Strömung

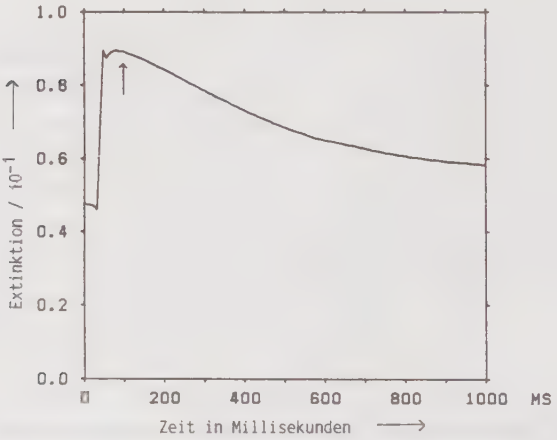


Abb. 64: Originalmeßkurve einer Reaktion von N,N,N',N'-tetramethyl-chinondiimin mit überschüssigem N,N-dimethyl-para-phenylen-diamin (λ = 290 nm, übrige Meßbedingungen siehe Abb. 65)
Pfeil: Zeitpunkt des Abstoppens der Strömung

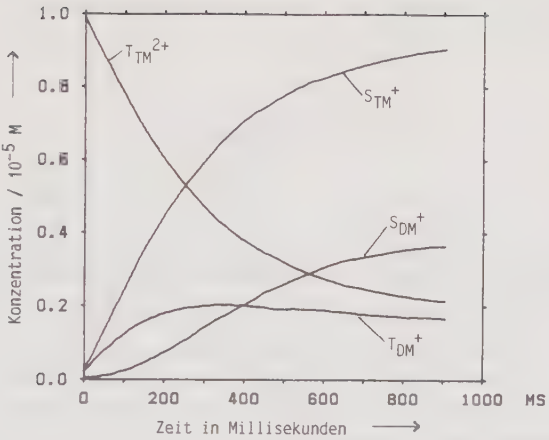


Abb. 65: Aus den Originalkurven der Abbildungen 61 bis 64 berechnete Konzentrationsverläufe einer Reaktion von N,N,N',N'-tetramethyl-chinondiimin mit überschüssigem N,N-dimethyl-paraphenylendiamin

Meßbedingungen: Schichtdicke d = 0,43 cm, 5 Additionen zur Signalmittelwertbildung, T = 25°C, pH = 1,96, J = 0,03 M

Die Zeitskala dieser Abbildung beginnt erst beim Zeitpunkt des Abstoppens der Strömung, das heißt nach der Totzeit der Apparatur. Die unten angegebenen Ausgangskonzentrationen beziehen sich aber auf den Augenblick des Mischens der Lösungen, sind also nicht unbedingt identisch mit den Konzentrationen zur Zeit t = 0 in dieser Auftragung.

Ausgangskonzentrationen: $1{,}025 \cdot 10^{-5}$ M N,N,N',N'-tetramethyl-chinondiimin (hergestellt aus N,N,N',N'-tetramethyl-paraphenylendiamin und Brom 1:1) und $1{,}28 \cdot 10^{-5}$ M N,N-dimethyl-paraphenylendiamin

Wie man den Spektren (Abschnitt VI. 6.) entnehmen kann, tritt bei der Wellenlänge 610 nm nur Absorption des N,N,N',N'-tetramethyl-semichinondiimins auf. Bei 515 nm absorbieren beide Semichinondiimine. Absorption aller Verbindungen - einschließlich der reduzierten Formen - liegt bei 315 nm und 290 nm vor. Zur Berechnung der Konzentra-

tions/Zeitverläufe der total oxidierten Spezies muß deshalb ein lineares Gleichungssystem gelöst werden.

VI. 5. Substanzen

Die eingesetzten Hydrochloride der N,N-dialkylierten Para-phenylendiamine und des N,N,N',N'-tetramethylderivates, sowie Hydrochinon und Para-benzochinon waren p.a. Produkte der Firma Merck.

N,N,N',N'-tetraethyl-para-phenylendiamin wurde aus der diethylierten Verbindung durch Alkylierung mit Diethylsulfat gewonnen und als schwefelsaures Salz ausgefällt /31/.

N,N-diethyl-para-aminophenol wurde aus dem entsprechenden Para-phenylendiamin durch Oxidation mit Cer(IV), saure Deaminierung und Reduktion mit Sn(II) hergestellt /53/.

Zur Nachreinigung wurden Hydrochinon und Para-benzochinon doppelt sublimiert. Alle anderen Verbindungen wurden aus absolutem Ethanol umkristallisiert.

Verwendete Puffersubstanzen waren von p.a. Qualität. Das Einstellen einer bestimmten Ionenstärke erfolgte, wo erforderlich, immer mit p.a. $NaClO_4$.

Alle Substanzen wurden in Wasser gelöst, das vorher zur Entfernung von - die Oxidation der reduzierten Formen katalysierenden Schwermetallionen [43,54] - in einer Quarzapparatur doppelt destilliert worden war. Die Lösungen wurden durch mehrmaliges Evakuieren und Einleiten von Stickstoff im Ultraschallbad frei von Sauerstoff gemacht. Empfindliche Lösungen wurden mit Argon überschichtet.

Die Aufbewahrung von Halogenlösungen erfolgte in speziellen Zylindern aus Glas ohne Gasraum /32/, um ein Entweichen dieser flüchtigen

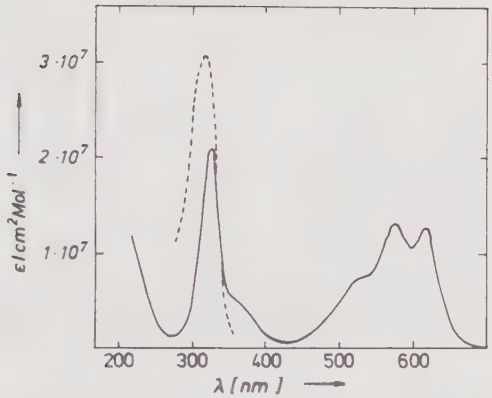


Abb. 66: Spektren einiger vom N,N,N',N'-tetramethyl-para-phenylendiamin abgeleiteten Spezies
———— semioxidierte Form, -------- total oxidierte Form

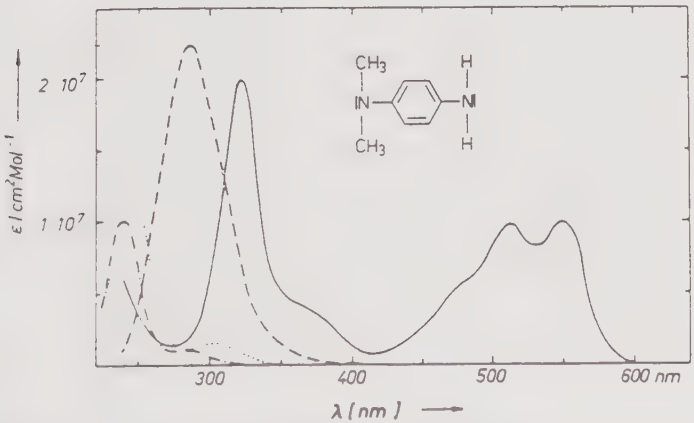


Abb. 67: Spektren einiger vom N,N-dimethyl-para-phenylendiamin abgeleiteter Spezies
..... reduzierte Form, ———— semioxidierte Form, - - - - - - total oxidierte Form, - - - - - - protonierte Form von R

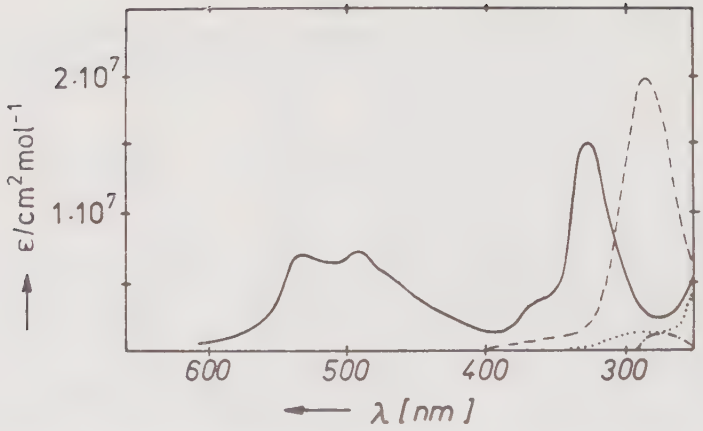


Abb. 68: Spektren einiger vom N,N-diethyl-para-aminophenol abgeleiteter Spezies

····· reduzierte Form, ———— semioxidierte Form, - - - - - - total oxidierte Form, -·-·-·-·- protonierte Form von R

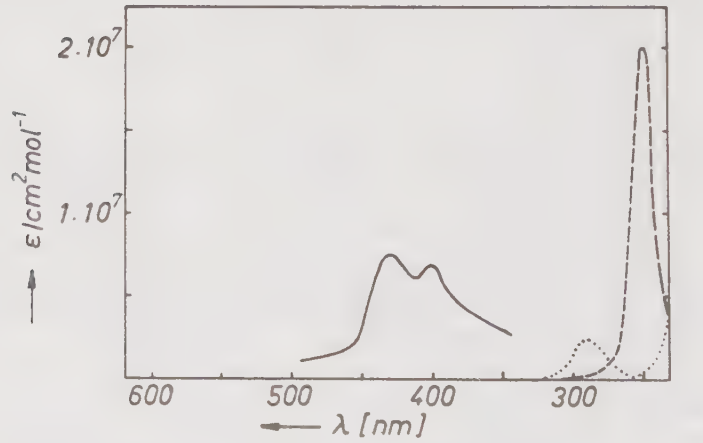


Abb. 69: Spektren einiger vom Hydrochinon abgeleiteter Spezies

· · reduzierte Form, ———— semioxidierte Form, - - - - - - total oxidierte Form

Substanzen aus der Lösung zu vermeiden.

VI. 6. UV/VIS - Spektren

Die optischen Spektren der an den gemessenen Redoxreaktionen beteiligten Spezies sind gut bekannt und in den Abbildungen 66 bis 69 dargestellt. Da die beiden dialkylierten und die zwei tetraalkylierten Para-phenylendiaminderivate jeweils sehr ähnliche Bandenlagen aufweisen, wurden hier nur die Spektren der methylierten Verbindungen aufgeführt.

Für das System N,N,N',N'-tetramethyl-para-phenylendiamin/N,N-dimethyl-para-phenylendiamin wurden, wie bereits besprochen, als Meßwellenlängen 610 nm (nur Absorption des N,N,N',N'-tetramethyl-semichinondiimins), 515 nm (Absorption beider Semichinondiimine), sowie 315 und 290 nm (Absorption aller Verbindungen) gewählt.

Das System N,N-diethyl-para-aminophenol/Hydrochinon wurde bei 515 nm (Absorption des N,N-diethyl-semichinonmonoimins), 400 nm (Absorption beider Semiformen) und 290 nm (Absorption aller Spezies) untersucht.

Die tatsächlich benutzten Extinktionskoeffizienten wurden an der Apparatur mit dem verwendeten Detektionssystem bestimmt. Es traten aber nur geringe Abweichungen von den aus den Spektren entnommenen Werten auf.

VII. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Elektronenübertragungsreaktionen zwischen Para-phenylendiaminderivaten und analogen Verbindungen an zwei Systemen exemplarisch untersucht.

Als experimentelle Technik diente eine Strömungsmethode mit abgestoppter Strömung. Aus dem Wunsch heraus, eine bequeme und genaue Konzentrationsvariation eines der Reaktionspartner durchführen zu können, wurde zu der Strömungsapparatur ein Vormischer konstruiert. Seine besonderen Merkmale sind:

- Zwei Stammlösungen werden in sechzehn einstellbaren Verhältnissen vermischt. Dabei können beide der Apparatur auch rein entnommen werden.
- Eine Kontamination der Stammlösungen untereinander ist ausgeschlossen.
- Aggressive Lösungen, die flüchtige Bestandteile enthalten (wie zum Beispiel saure Bromlösungen), können ohne Probleme verwendet werden.

Zur Verlangsamung der teilweise sehr hohen Geschwindigkeiten der untersuchten Elektronenübertragungsreaktionen war es nötig, mit niedrigen Konzentrationen der Reaktionspartner zu arbeiten. Um das zu ermöglichen, wurde ein extrem empfindliches Detektionssystem für UV/VIS-Spektralphotometrie aufgebaut.

Durch eine differentielle Meßmethode, Verwendung hoher Lichtintensitäten, elektronische Filterung und schnelle Signalmittelwertbildung mit Hilfe eines Tischrechners können noch Absorptionsänderungen von weniger als $4 \cdot 10^{-4}$ in eine kinetische Kurve mit sehr gutem Signal/Rauschverhältnis umgesetzt werden.

Damit können bei der Schichtdicke der Apparatur ($d \approx 0{,}4$ cm) und den hohen Extinktionskoeffizienten der untersuchten Substanzen von etwa 10^7 cm^2 mol^{-1} selbst bimolekulare Reaktionen, die der Diffusions-

kontrolle unterliegen, verfolgt werden.

Die Elektronenübertragungsreaktionen zwischen N,N-dialkl-semichinondiiminen und N,N,N',N'-tetraalkyl-para-phenylendiaminen wurden für die Methyl- und Ethylderivate untersucht. Es wurde nachgewiesen, daß auch die protonierten Formen der Para-phenylendiamine reagieren. Die Geschwindigkeitskonstanten beider Reaktionswege unterscheiden sich größenordnungsmäßig um einen Faktor von 10^4 bis 10^5.

Die gefundenen Geschwindigkeitskonstanten wurden mit Hilfe der Marcus-Theorie diskutiert, wobei sich gute Korrelationen ergaben. Es wurde gezeigt, daß im Fall der Reaktionen mit den protonierten Para-phenylendiaminen eine Übertragung eines Wasserstoffradikals, kein Elektronentransfer vorliegt. Die hohe Aktivierungsbarriere bei diesen Reaktionen ist ausschließlich durch die innere Reorganisationsenergie bedingt, während bei Elektronenübertragungsreaktionen organischer Substanzen diese Größe normalerweise weniger als die Hälfte der gesamten Reorganisationsenergie ausmacht.

Im System aus N,N-dimethyl-para-phenylendiamin und N,N,N',N'-tetramethyl-para-phenylendiamin sind neben den bekannten Symproportionierungen der beiden Stammsubstanzen mit ihren total oxidierten Formen (Chinondiimine) und dem eben erwähnten Austausch eines Elektrons zwischen Semichinondiimin und Para-phenylendiamin noch vier weitere Elektronenübergangsreaktionen denkbar.

Die Untersuchung der Umsetzungen der total oxidierten Form der einen Komponente mit der reduzierten Form der anderen erbrachte, daß nur Einelektronenschritte in diesem System auftreten. Eine schnelle Reaktion zwischen einem Semichinondiimin und dem von der anderen Stammsubstanz abgeleiteten Chinondiimin ruft jedoch charakteristische Konzentrations-Zeitverläufe der einzelnen Spezies hervor, die bei oberflächlicher Betrachtung auf einen Zweielektronenschritt schließen lassen. Bei Verwendung eines Überschusses der reduzierten Komponente ließ sich durch eine quantitative Betrachtung dieser Reaktionsweg aber widerlegen. Der wahrscheinliche Mechanismus wurde durch Simulation der experimentellen

Konzentrationsverläufe aus dem zugrunde liegenden Differentialgleichungssystem an einer Großrechenanlage bestätigt.

Die Umsetzung zwischen N,N,N',N'-tetramethyl-chinondiimin und N,N-dimethyl-para-phenylendiamin verläuft als Parallelreaktion der ersten Komponente mit der unprotonierten beziehungsweise protonierten Form der reduzierten Spezies. Im ersten Fall liegt praktisch Diffusionskontrolle vor, die zweite Geschwindigkeitskonstante ist etwa um den Faktor 10^4 kleiner.

Im Fall der Reaktion zwischen N,N-dimethyl-chinondiimin und N,N,N',N'-tetramethyl-para-phenylendiamin sind verschiedene Mechanismen denkbar. Es wurde gezeigt, daß für die drei wesentlichen sich eine identische Abhängigkeit der beobachteten Geschwindigkeitskonstante vom pH-Wert und der Ionenstärke ergeben muß. Sie sind also mit den zur Verfügung stehenden Variationsmöglichkeiten ununterscheidbar. Es läßt sich jedoch abschätzen, daß der Mechanismus hauptsächlich als Reaktion eines protonierten N,N,N',N'-tetramethyl-para-phenylendiamins mit einem unprotonierten N,N-dimethyl-chinondiimin zu formulieren ist.

Im System N,N-diethyl-para-aminophenol/Hydrochinon war laut /30/ ein Zweielektronenschritt festgestellt worden. Der Elektronenaustausch zwischen semioxidierter und total oxidierter Form, der die beobachtete Kinetik - wie oben ausgeführt - stark beeinflußt, war in das Reaktionsschema jener Arbeit jedoch nicht inkorporiert worden. Darüber hinaus waren dort alle Umsetzungen nur im Verhältnis 1:1 durchgeführt worden, wo eine eindeutige Entscheidung zwischen den Mechanismen schwierig ist. Deshalb wurde dieses System in der vorliegenden Arbeit ein zweites Mal untersucht, wobei sich ergab, daß in ihm ebenfalls nur Einelektronenübertragungen auftreten.

Durch Verallgemeinerung der gewonnenen Erkenntnisse konnte ein allgemeines Verfahren zur Unterscheidung von Ein- und Zweielektronenschritten in den untersuchten und analogen Systemen erarbeitet werden. Bedingung ist die Verwendung eines genügend großen Überschusses der in die Reaktion eingesetzten Komponente, die als reduzierte Spezies

vorliegt. Beim Einelektronenschritt nimmt die Konzentration der semioxidierten Form der anderen Ausgangsverbindung genauso schnell zu, wie die der entsprechenden total oxidierten Form abnimmt, beim Zweielektronenschritt jedoch höchstens halb so schnell.

Aus der Marcus-Theorie wird abgeleitet, daß ein Zweielektronenschritt in vergleichbaren organischen Redoxsystemen nur dann auftreten kann, falls die freie Enthalpie für den Übergang des zweiten Elektrons negativer als etwa -25 kJ/mol ist. Diese energetische Forderung ist in den untersuchten und analogen bekannten Systemen nicht erfüllt. Hingegen werden bei der Oxidation der Para-phenylendiamine durch Halogene nachweislich beide Elektronen im Lösungsmittelkäfig übertragen. Der Grund für das andersartige Verhalten dürfte darin zu suchen sein, daß bei der Reduktion eines Halogens durch Besetzung eines σ^*-Orbitals primär ein sehr reaktionsfähiges Zwischenprodukt entsteht.

VIII. Literaturverzeichnis

1 R. A. Marcus, Annu. Rev. Phys. Chem. 15, 155 (1964).

2 R. R. Dogonadze, A. M. Kuznetsov und T. A. Marsagishvili, Electrochim. Acta 25, 1 (1980).

3 C. Wurster und R. Sendtner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12, 1803 (1879).

4 Ullmann Encyklopädie der technischen Chemie Bd. 18, 4. Auflage, Weinheim 1979, S. 269 ff.

5 T. H. James (ed.), "The Theory of the Photographic Process", New York/London 1977[4].

6 A. L. Lehninger, "Biochemie", Weinheim 1977, S. 290.

7 U. Nickel, M. Borchardt, M. R. Bapat und W. Jaenicke, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 83, 877 (1979).

8 R. C. Baetzold und L. K. J. Tong, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1347 (1971).

9 W. J. Albery, I. Stellmacher und B. Quast, Electrochim. Acta 20, 335 (1975).

10 P. Kroslicon, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 36, 1644 (1971).

11 B. R. Eggins und J. Q. Chambers, J. Electrochem. Soc. 117, 186 (1970).

12 J. R. Christensen und F. C. Anson, Anal. Chem. 36, 495 (1964).

13 R. Pilchon und B. Faure, J. Electroanal. Chem. 44, 275 (1973).

14 M. F. Marcus und M. D. Hawley, J. Electroanal. Chem. 18, 175 (1968).

15 M. Borchardt, Dissertation, Erlangen 1976.

16 R. Schuberth, Zulassungsarbeit, Erlangen 1979.

17 H. Doebler, M. Eigen und P. Matthies, Z. Naturforsch. 16b, 629 (1961).

18 L. Michaelis, J. Amer. Chem. Soc. 65, 1747 (1943).

19 L. Michaelis, M. P. Schubert, R. K. Reber, J. A. Kuck und S. Granick, J. Amer. Chem. Soc. 60, 1678 (1938).

20 L. K. J. Tong und M. C. Glesmann, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5164 (1969).

21 R. Sebald, Dissertation, Erlangen 1981.

/22/ L. K. J. Tong in /5/, S. 339.
/23/ J. F. Corbett, J. Chem. Soc. (B), 213 (1969).
/24/ C. A. Bishop und L. K. J. Tong, Photogr. Sci. Eng. 11, 30 (1967).
/25/ U. Nickel, K. Kemnitz und W. Jaenicke, J. Chem. Soc. Perkin II, 1188 (1978).
/26/ U. Nickel und W. Jaenicke, J. Chem. Soc. Perkin II, 1601 (1980).
/27/ D. Leveliere, A. Henriet und V. Plichon, J. Electroanal. Chem. 78, 281 (1977).
/28/ L. K. J. Tong, J. Phys. Chem. 58, 1090 (1954).
/29/ E. Pelizetti, E. Mentasti und G. Saini, Ber. Bunsenges. 77, 1126 (1973).
/30/ K. Kemnitz, Dissertation, Erlangen 1981.
/31/ U. Nickel, Habilitationsschrift, Erlangen 1984.
/32/ H. Gareis, Dissertation, Erlangen 1986.
/33/ P. Regenfuß, Dissertation, Erlangen 1985.
/34/ G. D. Owens und D. W. Margerum, Anal. Chem. 52, A 91 (1980).
/35/ K. B. Taylor und C. W. Wallace, Anal. Biochem. 112, 244 (1981).
/36/ E. Wallner, Pers. Mitteilung.
/37/ R. E. Santini und H. L. Pardue, Anal. Chem. 42, 706 (1970).
/38/ J. D. Ingle und S. R. Crouch, Anal. Chem. 43, 1331 (1971).
/39/ A. Fenster, J. C. LeBlanc, W. B. Taylor und H. E. Johns, Rev. Sci. Instrum., 44, 689 (1973).
/40/ H. W. Schüßler, "Digitale Systeme zur Signalverarbeitung", Berlin 1973.
/41/ U. Tietze und Ch. Schenk, "Halbleiter-Schaltungstechnik", 6. Auflage, Berlin 1973, S. 387.
/42/ G. Gulden, Zulassungsarbeit, Erlangen 1983.
/43/ U. Nickel, Chemie in unserer Zeit 12, 89 (1978).
/44/ C. Davies, J. chem. Soc., 2093 (1938).
/45/ J. Eggers, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 60, 987 (1956).
/46/ P. Pluschke, Dissertation, Erlangen 1981.
/47/ N. Agmon und R. D. Levine, Chem. Phys. Lett. 52, 197 (1977).
/48/ D. Rehm und A. Weller, Isr. J. Chem. 8, 259 (1970).
/49/ F. Scandola und V. Balzani, J. Amer. Chem. Soc. 101, 6140 (1979).
/50/ G. Grampp, Dissertation, Erlangen 1981.

/51/ E. A. Moelwyn-Hughes, "Physikalische Chemie", 2. Auflage, Stuttgart 1970.

/52/ L. Michaelis, M. P. Schubert und S. Granick, J. Amer. Chem. Soc. 61, 1981 (1939).

/53/ U. Nickel und K. Kemnitz, Angew. Chem. 89, 273 (1977).

/54/ K. Meyer und W. Brune, Z. wiss. Phot. 46, 174 (1951).

/55/ Handbuch CBM 8032, Firma Commodore Computer.

/56/ Handbuch Nicolet 1090A, Firma Nicolet Instruments.

/57/ Handbuch Nicolet 2090A, Firma Nicolet Instruments.

/58/ R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc. London A134, 137 (1931).

/59/ W. F. Libby, J. Phys. Chem. 56, 863 (1952).

/60/ J. E. B. Randles, Trans. Faraday Soc. 48, 828 (1952).

/61/ J. E. B. Randles und K. W. Somerton, Trans. Faraday Soc. 48, 937 (1952).

/62/ M. Born, Z. Phys. 45, 1 (1920).

/63/ H. Gerischer, Z. Elektrochem. 54, 362 (1950).

/64/ H. Gerischer, Z. Phys. Chem. N. F. 26, 223, 325 (1960).

/65/ R. A. Marcus, J. Chem. Phys. 24, 966 (1956).

/66/ R. A. Marcus, J. Phys. Chem. 67, 853 (1963).

/67/ R. A. Marcus, J. Chem. Phys. 43, 679 (1965).

/68/ R. A. Marcus, Electrochim. Acta 13, 995 (1968).

/69/ R. A. Marcus, in "Special Topics in Electrochemistry", ed. P. A. Rock, Amsterdam (1977), S. 161.

/70/ R. A. Marcus, "Electron Transfer in Homogeneous and Heterogeneous Systems", in Dahlem Workshop on the Nature of Seawater, Ed. E. D. Goldberg, Berlin (1977), S. 477.

/71/ N. S. Hush, J. Chem. Phys. 28, 962 (1958).

/72/ N. S. Hush, Z. Elektrochem. 61, 962 (1958).

/73/ F. Cotton und G. Wilkinson, "Anorganische Chemie", Weinheim 1982^4.

/74/ W. J. Albery, Annu. Rev. Phys. Chem. 31, 227 (1980).

/75/ M. J. Weaver, J. Phys. Chem. 84, 568 (1980).

/76/ N. S. Hush, Electrochim. Acta 13, 1005 (1968).

/77/ K. Suga und S. Aoyagui, Bull. Chim. Soc. Jap. 46, 755 (1973).

/78/ M. D. Newton und N. Sutin, Annu. Rev. Phys. Chem. 35, 457 (1984).

/79/ W. Jaenicke, Vortrag anläßlich des GdCh-Treffens der Fachgruppe "Angewandte Elektrochemie", Düsseldorf, 1985.

/80/ J. M. Hale, in "Reactions of Molecules at Electrodes", Ed. N. S. Hush, London (1971), S. 229.

/81/ J. Ladik, "Quantenchemie", Stuttgart (1973), S. 143.

/82/ A. C. Smith, "Applied Infrared Spectroscopy", London (1979).

/83/ L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", 3. Aufl., New York (1960).

/84/ G. Donney und J. H. Donney, Acta Cryst. B 29, 1417 (1973).

/85/ C. A. Coulson und A. Golebiewski, Proc. Phys. Soc. (London) 78, 1310 (1961).

/86/ F. H. Herbstein und G. M. J. Schmidt, Acta Cryst. 8, 399 (1955).

/87/ R. Allmann, Monatshefte für Chemie 106, 779 (1975).

/88/ W. Gordy, J. Chem. Phys. 15, 305 (1947).

/89/ W. Gordy, J. Chem. Phys. 14, 305 (1946).

/90/ M. E. Peover und J. S. Powell, J. Electroanal. Chem. 20, 427 (1969).

/91/ C. Rüssel, Dissertation, Erlangen 1984.

/92/ A. Yamagishi, Chem. Lett., 595 (1975).

/93/ G. Grampp und W. Jaenicke, J. Chem . Soc. Faraday II, 81, 1035 (1985).

/94/ G. Grampp und W. Jaenicke, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 88, 325 (1984).

/95/ G. Grampp und W. Jaenicke, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 88, 335 (1984).

/96/ G. Platz, H. Raithel, U. Nickel und W. Jaenicke, Z. Physik. Chem. 98, 407 (1975).

/97/ J. D. Baxendale und H. R. Hardy, Trans. Faraday Soc. 49, 1140 (1953).

/98/ D. Meisel und G. Czapski, J. Phys. Chem. 79, 1503 (1975).

/99/ E. Pelizetti, E. Mentasti, M. E. Carlotti und G. Giraudi, J. Chem. Soc. Dalton, 794 (1974).

/100/ G. Verbeke und J. Vanhalst, Photogr. Sci. Eng. 10, 301 (1966).

Lebenslauf

von Martin Goez

1. 3. 1956	geboren in Frankfurt/Main als erstes Kind des damaligen Privatdozenten Dr. Werner Goez und seiner Ehefrau Else, geb. Gomolluch
Februar 1962 - Juli 1966	Besuch der Volksschule
Juli 1966 - Juni 1975	Besuch des Humanistischen Gymnasiums
Juni 1975	Abitur am Gymnasium Fridericianum in Erlangen
1. 10. 1975 - 31. 1. 1977	Zivildienst an der "Lebenshilfe für geistig Behinderte" in Erlangen
April 1977 - Februar 1983	Chemiestudium an der Friedrich-Alexander-Universität in Erlangen. Während dieser Zeit Förderung durch ein Stipendium der "Studienstiftung des deutschen Volkes"
September 1979	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
Februar 1982	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
März 1982 - Februar 1983	Diplomarbeit bei Prof. Dr. Jaenicke ("Kinetik der Reaktion von Silberionen mit Paraphenylendiaminen in Gegenwart von Puffern")
seit März 1983	Anfertigung der Doktorarbeit bei Prof. Dr. Jaenicke
seit Mai 1983	Verwalter der Dienstgeschäfte eines akademischen Rates auf Zeit am Institut für Physikalische Chemie I der Universität Erlangen
Oktober 1980 - Juli 1985	Musikstudium am Meistersingerkonservatorium Nürnberg (Hauptfach Violine)
Juli 1985	künstlerische Reifeprüfung

Verheiratet seit 1980, 2 Kinder (* 1984 und 1986)

Druck: Offsetdruckerei Karl Döres, 8520 Erlangen, Jägerstr. 3, Inh. B. Lengenfelder